DESARROLLO DE PELÍCULAS BICAPA A BASE DE ALMIDÓN TERMOPLASTICO (TPS) Y POLIMEROS HIDROFÓBICOS CON SORBATO DE POTASIO COMO AGENTE INTERFACIAL

Presentado por:
Andrés Felipe Navarro Ojeda

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano
Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería
Ingeniería Química
Bogotá D.C.
2018

DESARROLLO DE PELÍCULAS BICAPA A BASE DE ALMIDÓN TERMOPLASTICO (TPS) Y POLIMEROS HIDROFÓBICOS CON SORBATO DE POTASIO COMO AGENTE INTERFACIAL

Presentado por:
Andrés Felipe Navarro Ojeda

BIOPOLIMEROS Y PLASTICOS

Director
PhD. Nubia Yineth Piñeros Castro

Co-Director externo
PhD. Rodrigo Ortega-Toro

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano
Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería
Ingeniería Química
Bogotá D.C.
2018

Notas de aceptación

Laura Rosa Conde Rivera

Presidente del jurado

Javier Camilo Martínez

Jurado

Yineth Piñeros

Jurado & Directora

Bogotá D.C 2 de Julio del 2018

Dedicatoria

Esta tesis está dedicada primeramente a Dios por que sin el esto no hubiera sido posible. También se lo dedico a mi familia, colegas que estuvieron en el proceso y amigos que me apoyaron y estuvieron pendientes de mí en este hermoso proceso. Por ultimo a mis directores de tesis, ya que sin su apoyo no hubiera tenido la paciencia y la fortaleza para culminar este trabajo.

Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios primero por haberme dado fuerzas en todo este proceso y haberme guiado a lo largo de la carrera, por permitirme alcanzar el conocimiento y el punto en donde estoy de mi vida, agradecemos a mi familia por la persona que soy, por el apoyo, motivación, compresión, ya que fue fundamental para seguir adelante y cumplir este objetivo como profesional. Igualmente, al director y co-director de nuestro proyecto **Rodrigo Ortega-Toro** y **Nubia Yineth Piñeros Castro**, por su esfuerzo, dedicación, orientación, paciencia y su conocimiento que hicieron posible que esta investigación se llevara a cabo y se cumpliera; a la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano por brindarme sus instalaciones, equipos y recursos necesarios para elaborar la parte experimental del proyecto y al personal de laboratorio por brindarme sus conocimientos, guiarme y dedicarme su tiempo para así obtener unos buenos resultados. Para finalizar a mis amigos y compañeros de laboratorio y carrera por su compañía, apoyo, paciencia, amistad, colaboración y por animarme en los momentos de angustia.

Contenido

1. Introducción.....**3**

1.1. nomenclatura y estructuras poliméricas principales……..**5**

2. Metodología **6**

2.1. Diseño experimental y análisis estadístico **6**

2.2. Materiales y métodos……...……...**7**

2.2.1. Materiales ……..**7**

2.2.2. Elaboración del almidón termoplástico (TPS)……**7**

2.2.3. Preparación de la disolución del sorbato de potasio……**7**

2.2.4. Obtención de las películas monocapa……**8**

2.2.5. Obtención de las películas bicapa ...……**8**

2.3. Caracterización de las películas……**9**

2.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier ……..……**9**

2.3.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)…… **9**

2.3.3. Tasa de transición al vapor de agua (WVTR) .....……..**9**

2.3.3.1. Propiedades Opticas……...**10**

2.3.4. Absorción y solubilidad de la película en agua……..……**10**

2.3.5. Contenido de humedad. ……..**10**

2.3.6. Pruebas de biodegradación ..……**10**

3. Resultados y discusiones……**11**

3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier ……..……**11**

3.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)…… **15**

3.3. Tasa de transición al vapor de agua (WVTR)…… **25**

3.4. Propiedades ópticas…… **29**

3.5. Absorción y solubilidad de las películas en agua…… **31**

3.6. Contenido de humedad……**34**

3.7. Pruebas de biodegradación……**36**

4. Conclusiones……..**36**

5. Recomendaciones……**40**

6. Referencias bibliográficas……**41**

DESARROLLO DE PELÍCULAS BICAPA A BASE DE ALMIDÓN TERMOPLASTICO (TPS) Y POLIMEROS HIDROFÓBICOS CON SORBATO DE POTASIO COMO AGENTE INTERFACIAL

Andrés Felipe Navarro Ojeda

Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería, Ingeniería Química, Bogotá D.C., Colombia.

RESUMEN

Se obtuvieron películas bicapa que consistían en una capa de **PCL, PLA** (amorfo) y **PLA** (Semicristalino) polímeros biodegradables y por otro lado, **PP-y-Ma** que constituye a un polímero no biodegradable. Estas fueron ensambladas a una capa de almidón termoplástico (TPS) de maíz o yuca, los materiales se obtuvieron mediante moldeo por compresión con y sin incorporación de sorbato de potasio en la interfaz. Antes de la compresión, se humedeció la capa del almidón con una solución acuosa de sorbato de potasio (1% w/v) para plastificarlas y favorecer su adhesión por los enlaces que puede conformar con los polímeros y los almidones. Todas las películas bicapa con Sorbato de potasio, tienen interacciones significativas en las longitudes de onda (C=O), (C-O-C) y (-OH), evidenciando la presencia del aditivo. También podemos resaltar que unos de los resultados significativa en la prueba de FT-IR son las monocapas de almidón con 5% de de los polímeros, por qué mostraron Interacciones de los dos componentes mezclados. Para la prueba SEM, se encontró que las películas de 5% de PCL en almidón de maíz y 5% de PP-y-Ma en almidón de yuca formaron bicapas con PCL y PP-y-Ma tuvieron la mejor adhesión interfacial. Todas las bicapas mejoraron sus propiedades de transición al vapor de agua, solubilidad en agua y adsorción de agua pero en especial las que en su formulación contenían almidón de maíz. Las propiedades de biodegradación (producción de CO_2 y mineralización) fueron mejores para las películas de almidón termoplástico de maíz o yuca con contenido de 5% de cada polímero comparadas con las películas bicapa, debido a la barrera física ofrecida por la película del polímero al TPS.

Palabras clave: Sorbato de potasio, polímeros, moldeo por compresión, películas bicapa, almidón de maíz, almidón de yuca.

ABSTRACT

Bilayer films were obtained consisting in a layer of PCL, PLA (amorphous) and PLA (Semi-crystalline) biodegradable polymers and on the other hand, PP-y-Ma that constitutes a non-biodegradable polymer

. These were assembled to a layer of thermoplastic starch (TPS) of corn or cassava, the materials were obtained by compression molding with and without incorporation of potassium sorbate at the interface. Before the compression, the layer of the starch was moistened with an aqueous solution of potassium sorbate (1% w/v) to plasticize them and to favor their adhesion by the bonds that can conform with the polymers and the starch. All bilayer films with potassium sorbate, have significant interactions in the wavelengths (C = O), (C-O-C) and (-OH), evidencing the presence of the additive. We can also highlight that one of the significant results in the FT-IR test are the starch monolayers with 5% of the polymers, why they showed Interactions of the two components mixed. For the SEM test, it was found that films of 5% PCL in corn starch and 5% PP-y-Ma in cassava starch formed bilayers with pure PCL and PP-y-Ma had the best interfacial adhesion. On the other hand, all bilayers improved their properties of transition in steam, water solubility and water adsorption but especially those in their formulation containing corn starch. The biodegradation properties (CO2 production and mineralization) were better for corn or cassava thermoplastic starch films with 5% content of each polymer compared to bilayer films, due to the physical barrier offered by the polymer film to TPS.

Key words: potassium sorbate, polymer, compression molding bilayer films, corn starch, cassava starch.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el desarrollo de estudios enfocados al diseño de materiales que provengan de fuentes renovables ha sido un campo muy activo debido a los problemas derivados del elevado impacto ambiental de los plásticos procedentes del petróleo. Como resultado, una alternativa para minimizar este problema ambiental es el estudio de polímeros naturales, ya que pueden formar un camino posible para reemplazar a los plásticos de uso habitual. El almidón es el más importante polisacárido que se usa para desarrollar películas biodegradables porque tiene la capacidad de formar una matriz continua y además es un recurso renovable que se encuentra abundantemente (Ghanbarzadeh et al., 2011). Sin embargo, el almidón presenta varias desventajas como un fuerte carácter hidrofílico (sensibilidad al agua) y pobres propiedades mecánicas en comparación con polímeros sintéticos convencionales, que lo hacen insuficiente para algunas aplicaciones tales como las de envasado (Bastioli, 2001; Jiménez, Fabra, Talens, & Chiralt, 2012). La mezcla de almidón con polímeros más hidrofóbicos es una estrategia ampliamente estudiada para mejorar propiedades de la película de almidón. Algunos poliésteres alifáticos, son materiales sintéticos biodegradables de una naturaleza más hidrofóbica que se puede combinar con el almidón de diferentes maneras para modular las propiedades de las películas para mejorar su funcionalidad (Averous, 2000).

Por otra parte, la interacción entre el polisacárido y el biopolímero puede realizarse en términos de película multicapa. En la actualidad, las películas multicapa ya se emplean en multitud de envases de alimentos (pasta, verduras…), aunque generalmente están formadas por capas de distintos polímeros no biodegradables derivados del petróleo (Fang *et al*., 2005; Mensitieri *et al*., 2011). Estas películas laminados combinan las propiedades de sus materiales de partida en una única estructura multicapa (Fabra *et al*., 2013). Aprovechando estas premisas, se podrían conseguir películas multicapa de almidón/PCL que podrían complementar al mismo tiempo las excelentes propiedades de barrera al oxígeno del almidón y la hidrofobicidad de la PCL. En la bibliografía, ya pueden encontrarse algunos ejemplos de multicapas de almidón/PCL, obtenidos mediante extrusión (Wang *et al*., 2000; Avérous, 2004; Alix *et al*., 2013; Takala *et al*., 2013). Las películas bicapas son un tipo de películas que tienen tres partes, dos capas y un adherente para unir estas dos capas que se desean. Esto se hace con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, ópticas y de barrera del materiales o materiales específicos con los que se quiere trabajar. Muller, Quesada, González Martínez & Chiralt, 2017 pudieron analizar que tanto el almidón termoplástico como el PLA, PP, entre otros, son polímeros biodegradables de gran disponibilidad en la naturaleza, donde también son bajos costos en los mercados actuales, siendo estas muy rentables para ahora y el futuro. De esta forma, realizar bicapas de esta manera podría mejorar las propiedades funcionales de las películas, aprovechando su capacidad de barrera complementaria. El almidón exhibe una muy buena capacidad de barrera al oxígeno y el PLA tiene una gran barrera contra el vapor de agua. Asimismo, ellos afirman que, aunque la resistencia mecánica del PLA es superior a la del almidón, su combinación podría mejorar el comportamiento mecánico de la película. Por otro lado, la naturaleza altamente hidrófila del almidón, pueden cambiar con las películas bicapas cambiando su humedad y su aplicación sobre una capa más hidrófoba, tal como una capa de PLA, y de esta manera se podría mejorar su rendimiento como un envase de alimentos.

Las películas biodegradables y los recubrimientos comestibles que incluyen agentes antioxidantes y antimicrobianos en su formulación han sido también ampliamente estudiados (Bonilla *et al*., 2012). En la mayoría de los casos, estos bioactivos son añadidos haciendo uso de “métodos húmedos”, como el *casting*, comentados anteriormente (Famá *et al*., 2005; Gómez-Guillén *et al*., 2007; Jiménez *et al*., 2013; Cian *et al*., 2014). El *casting* tiene la ventaja de que se realiza a temperatura ambiente, de manera que los bioactivos no sufren ningún tipo de degradación térmica. Sin embargo, los “métodos secos” deberían ser también considerados como opción, debido a su mayor eficiencia y practicidad. Además, muchos investigadores han evaluado sustancias como el sorbato de potasio, quitosano y cinamaldehído como importantes piezas en la adhesión, ya que sus componentes son compatibles con el almidón termoplástico y con los diferentes biopolímeros disponibles en la naturaleza para crear mejores enlaces con las dos capas presentes. (Ortega-Toro, Morey, Talens, & Chiralt, 2015). También se pueden encontrar estudios donde afirman que estos componentes brindan grandes

beneficios por la particularidad de que estas sustancias tienen propiedades antimicrobianas y antioxidantes mejorando el material, dándole la posibilidad de poder aplicarla en múltiples funciones como empaques de alimentos, el en área farmacéutico, entre otras(Valencia Sullca, Vargas, Atarés & Chiralt, 2017).

Para mejorar las propiedades del almidón termoplástico, esta investigación abordo el estudio en la utilización de poliésteres y poliolefinas con la incorporación de sorbato de potasio (agente antimicrobiano) el cual ha sido ampliamente estudiado para obtener materiales de envases activos con liberación controlada de compuestos bioactivos mejorando la vida útil y la estabilidad en los alimentos (Ayranci & Tunc, 2003), junto con el desarrollo de materiales bicapas siendo así una alternativa para el progreso de materiales de empaque. Por tanto, se empleó policaprolactona (PCL), ácido poliláctico semicristalino (PLA-S) y ácido poliláctico amorfo (PLA-A), los cuales son materiales sintéticos de naturaleza degradable. Sin embargo, las mezclas de almidón con polímeros sintéticos no son adecuadas debido a la baja afinidad de ambos polímeros, que conduce a la separación, reduciendo la adherencia (Avella et al., 2000). A pesar de esto, los enlaces del hidrogeno se pueden establecer hasta cierto punto entre los hidroxilos del almidón y los carbonilos de los polímeros sintéticos en la región de interfaz, donde podrían permitir la incorporación de pequeñas cantidades de estos poliésteres en las matrices de almidón sin ocurrir una separación (Matzinos, Tserki, Kontoyiannis, & Panayiotou, 2002). Por otro lado, se estudió la incorporación de polímeros termoplásticos olefínicos de naturaleza no degradable, como el polipropileno injertado con anhídrido maleico. Las bicapas de materiales sintéticos biodegradables y no biodegradables, podrían presentar algunas ventajas como la diminución de la sensibilidad de la humedad, la mejora en las propiedades mecánicas y la optimización de propiedades de barrera al oxígeno y vapor de agua, que sería difícil de conseguir con un solo material basado en biopolímeros.

1.1 nomenclatura y estructuras poliméricas principales

PCL: Policaprolactona
PP-y-Ma: Polipropileno injertado con anhídrido maleico
PLA-A: Ácido poliláctico amorfo
PLA-S: Ácido poliláctico semicristalino
SP: Sorbato de potasio
TPS: Almidón termoplástico

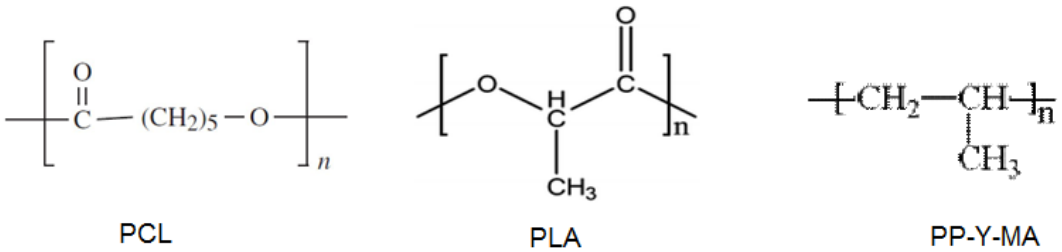


Figura 1. *Estructuras poliméricas más importantes.*

2. METODOLOGÍA

2.1 Diseño experimental y análisis estadístico

En el diseño experimental, se planteó un factorial de 2_x4_x2 para un total de 16 formulaciones donde se evaluó tres factores: almidón termoplástico (TPS) de yuca y maíz para una monocapa, los 4 polímeros para formar la segunda monocapa y como tercer factor fue la presencia de sorbato de potasio en la interfase, Tal como se muestra en la **Tabla 1**.

Tabla 1. *Diseño experimental de proyecto.*

FACTORES	NIVELES	VARIABLES DE RESPUESTA
Almidón (capa 1)	Yuca y maíz	Propiedades de barrera (WVTR) Propiedades ópticas Absorción y solubilidad en agua Contenido de humedad Pruebas de biodegradación
Poliéster biodegradable o sintético (capa 2)	PCL, PLA-S, PLA-A y PP-y-Ma	
Sorbato de potasio	Con sorbato y sin sorbato	

Cada prueba se realizó por triplicado, donde se estudió el efecto de adhesión interfacial promovida por el sorbato de potasio, en la matriz/interfase de los diferentes materiales y se comparó con los diferentes almidones termoplástico al igual que con los poliésteres biodegradables y no biodegradables sintéticos puros. El análisis estadístico de los datos se realizó mediante el análisis de la varianza

(ANOVA) utilizando el programa *Statgraphics Plus* para *Windows 5.1* (Manugistics Corp., Rockville, MD). Para discernir entre las medias se utilizó el procedimiento de las menores diferencias significativa de Fisher con un nivel de confianza del 95 %.

2.2 Materiales y métodos

2.2.1 Materiales

Para la elaboración de las películas se trabajó con almidón de yuca dulce, fécula de maíz extrafina (CIMPA S.A.S, BOGOTA D.C, COLOMBIA). Los polímeros sintéticos que se emplearon fueron: policaprolactona (PCL), ácido poliláctico semicristalino (PLA-S), ácido poliláctico amorfo (PLA-A) y polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-y-MA). Como agente antimicrobiano se utilizó sorbato de potasio. Las películas se acondicionaron utilizando sal sobresaturada de cloruro de sodio, pentóxido de fosforo y nitrato de magnesio para algunas caracterizaciones. Estos materiales fueron suministrados por la Universidad Jorge Tadeo Lozano sede Bogotá y la Universidad de Cartagena.

2.2.2 Elaboración del almidón termoplástico (TPS)

Inicialmente se preparó dos formulaciones con distinta composición másica en relación (p/p) con el almidón de yuca y maíz: PCL, PLA-S, PLA-A y PP-y-MA (1:0 y 1:0.05), a las cuales se le agrego glicerol y agua en una proporción respecto al almidón de 1:0.3 y 1:0.5, respectivamente. Se tuvo en cuenta una composición másica de 5 % (p/p) de los poliésteres y las poliolefinas respecto al almidón, que fue establecida sobre la base de estudios previos (Ortega-Toro, Morey, Talens, & Chiralt, 2015). Una mezcladora de doble rodillo se utilizó para el proceso de mezclado donde se tuvo en cuenta una condición de temperaturas de 160ºC para el rodillo delantero y 150ºC para el rodillo trasero, con una velocidad de los rodillos de 1 rpm durante 15 minutos para garantizar la fusión y mezcla de las formulaciones de PCL, PLA-S y PLA-A; para el PP-y-MA se realizó a una temperatura de 175ºC para el rodillo delantero y 165ºC para el rodillo trasero, ya que este polímero presenta una temperatura de fusión dentro de este rango. Las pastas resultantes se molieron en un molino manual y se acondicionaron en un desecador a temperatura ambiente utilizando una solución de NaCl sobresaturada por 2 semanas.

2.2.3 Preparación de la disolución de sorbato de potasio

La disolución de sorbato de potasio se preparó de tal manera que 1 g de solución contenga 0,1 g de compuesto/g de almidón en el film. El bioactivos presente fue del 10% respecto al almidón contenido en las películas, establecido sobre la base de estudios previos (Ortega-Toro, Morey, Talens, & Chiralt, 2015). Esta disolución se mantuvo protegida de la luz y del oxígeno durante su preparación.

2.2.4 Obtención de las películas monocapa (Moldeo por compresión)

Las películas monocapa de almidón termoplástico con 5%(p/p) de poliésteres y poliolefinas se obtuvieron mediante moldeo por compresión en una prensa, donde se utilizó 4 g de muestra y se empleó las siguientes condiciones de proceso: ciclo (a) precalentamiento a 4 Kg/cm^2 por 3 minutos, (b) moldeado por compresión a 50 Kg/cm^2 por 2 minutos, (c) moldeado por compresión a 200 Kg/cm^2 por 5 minutos y (d) enfriamiento en 50 Kg/cm^2 por 3 minutos, a una temperatura constante de 130ºC durante este proceso. Para la obtener de las películas de los poliésteres y poliolefinas puros se utilizó 4 g de muestra y las siguientes condiciones de proceso: ciclo (a) precalentamiento a 3 Kg/cm^2 por 5 minutos, (b) moldeado por compresión a 50 Kg/cm^2 por 2 minutos, (c) moldeado por compresión a 200 Kg/cm^2 por 5 minutos y (d) enfriamiento durante 3 minutos, teniendo en cuenta la temperatura de fusión de cada uno de los polímeros.

2.2.5 Obtención de las películas bicapa (Moldeo por compresión)

Para lograr una mayor adhesión y plastificación en la interface, se roció 1 g de disolución de sorbato de potasio sobre las películas que contienen almidón, y luego se procedió a colocar las películas puras de PCL, PLA-S, PLA-A y PP-y-MA sobre la monocapa anterior, se homogenizo la superficie mediante una tenue presión. Después, por medio de una segunda etapa de moldeo por compresión se obtuvieron películas bicapa. Se consideraron diferentes condiciones de temperatura para cada formulación (**Tabla 2**), en donde se evalúo y obtuvo una mejor capacidad de adhesividad en la interfaz de las películas bicapa. Para todas las peliculas bicapa se empleó un moldeo por compresión de 150 Kg/cm^2 por 4 minutos y un ciclo de refrigeración por 2 minutos.

Tabla 2. *Condición de temperatura para el moldeo por compresión para las peliculas bicapa*

	FORMULACIÓN (BICAPA)		**TEMPERATURA (°C)**
SIN SP	PCL	5%PCL en ALMIDÓN DE MAÍZ	80
	PP-y-Ma	5%PP-y-MA en ALMIDÓN DE MAÍZ	140
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE MAÍZ	135
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE MAÍZ	115
CON SP	PCL	5%PCLen ALMIDÓN DE YUCA	80
	PP-y-Ma	%5 PP-y-MA en ALMIDÓN DE YUCA	135
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE YUCA	130
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE YUCA	110

Las películas bicapa resultantes se almacenaron en un desecador a 25ºC y 53% HR durante 1 semana para caracterizar. En total, se prepararon inicialmente 16 formulaciones como se indica en la **Tabla 1**.

2.3 Caracterización de las películas

2.3.1 Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se utilizó para analizar las interacciones de los componentes en las películas. Estas mediciones se realizaron a una temperatura ambiente usando un espectrómetro Tensor 27 mid-FTIR Bruker (Bruker, Karlsruhe, Alemania) unido a una celda óptica ATR de platino y un detector RT-Dla TGS (Bruker, Karlsruhe, Alemania). El diafragma se ajustó a 4 mm para el análisis, y los espectros se obtendrán entre 4000 cm^{-1} y 800 cm^{-1} usando una resolución de 4 cm^{-1}. El análisis se llevó a cabo por las dos caras de la película bicapa. Los datos se analizaron usando el software OPUS (Bruker, Karlsruhe, Alemania) utilizando la técnica de la pastilla de KBr.

2.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se obtuvieron imágenes de la sección transversal de las películas bicapa por medio de un microscopio de barrido (JEOL, JSM-5410, Japón). Las muestras fueron acondicionadas dentro un desecador con pentóxido de fosforo (P_2O_5) una semana antes del análisis. Posteriormente, las muestras fueron cortadas en frio con nitrógeno líquido, se fijaron en trozos de cobre, se recubrieron con oro y se observaron utilizando un voltaje de aceleración de 5 - 10 kV.

2.3.3 Tasa de transición al vapor de agua (WVTR)

La lasa de transmisión al vapor de agua (WVTR) de las películas se determinó mediante una modificación del método gravimétrico E96-95 (ASTM, 1995) propuesto por McHugh, Avena-Bustillos, & Krochta, 1993. Se emplearon recipientes herméticos de 5 cm de altura, en las que se introducirá 20 mL de agua destilada, con el fin de exponer la cara de estudio de la película a un 100% de HR. Los recipientes se introdujeron en un desecador con una disolución saturada de nitrato de magnesio (53% de HR) y este, a su vez, se llevó a un horno de convección natural con una temperatura controlada a 25ºC. El estudio de la transición se realizó mediante controles de peso de cada recipiente con una balanza electrónica a intervalos de 2 horas durante un periodo de 24 horas. En una primera aproximación, se estudió por separado la cara de cada uno de los poliésteres y poliolefinas puros y seguidamente las películas monocapa de almidón termoplástico con 5% de estos polímeros; en donde se obtendrán valores de WVTR (**$g \cdot h^{-1} \cdot ft^{-2}$**). Teniendo en cuenta lo anterior, las formulaciones de las películas bicapa se estudió exponiendo únicamente por la cara más desfavorable al 100% de HR, realizando cada ensayo

por triplicado. Se calculó la velocidad de transmisión de vapor de agua, con las pendientes del período de estado estable de las curvas de pérdida de peso en función del tiempo que se determinara mediante una regresión lineal.

2.3.3.1 Propiedades ópticas (Transparencia de películas)

Las diferencias de índices de refracción causada por el nivel de cristalinidad de cada polímero tienen gran importancia con respecto a la transparencia, translucidez y opacidad de un material. Así mismo identificando esta característica en los polímeros, se puede llegar a evaluar aplicaciones que pueden ser útiles en diferentes áreas (Crawford, 2002). La prueba consistió en tener un fondo con colores vivos y claros donde se pudo observar y contrastar los colores y formas que esta imagen tenga al momento de colocar una película de cada mezcla que se hizo. De esta manera, se logró obtener un criterio para determinar si el material es trasparente, traslucido o simplemente opaco. Por otro lado, se tomó fotos de forma individual para cada polímero, se hizo de esta manera para minimizar sombras, relieves, separaciones de las películas y facilitar la toma de fotografías.

2.3.4 Absorción y Solubilidad de la película en agua

La absorción y solubilidad de las películas en agua se determinarán de acuerdo a la norma ASTM D570-98 y la metodología descrita en estudios previos de Ortega-Toro, Contreras, Talens, & Chiralt, 2015. Se cortaron muestras con dimensiones de 76.2 mm de largo y 25.4 mm de ancho, que luego se secaron en un horno a 50ºC durante 24 horas para eliminar el agua contenida en los films. Transcurrido este tiempo se pesaron inmediatamente y se introdujeron los fragmentos de cada una de las muestras en recipientes cristalinos. Luego se añadió agua destilada en una proporción film: agua de 1:10 (p/p) que fueron almacenados en un horno a una temperatura de 23ºC durante 24 h y trascurrido este tiempo nuevamente se pesaron. Por último, las muestras se reacondicionaron para el mismo tiempo y temperatura que se utilizó en el periodo de secado original. La solubilidad en agua de la película se estimó a partir de la diferencia de peso inicial y final, y el valor de la absorción de agua se tomó como la suma del aumento de peso en inmersión y del peso del material soluble en agua.

2.3.5 Contenido de humedad (Xp)

Las películas fueron acondicionadas a 25ºC y 53 % HR durante 2 días, se introdujeron en un horno a 50ºC durante 24 h, y posteriormente se almacenaron en un desecador con pentóxido de fosforo (P_2O_5) durante 8 días a 25ºC. Comprendiendo, que el peso final menos el peso inicial es la diferencia de la cantidad de agua absorbida durante el periodo de almacenamiento, se expresara los resultados en base seca y se consideraran tres repeticiones por formulación.

2.3.6 Pruebas de biodegradación

La biodegradabilidad de las películas bicapa se estudió empleando la técnica de respirometría diseñada para detectar niveles de consumo de oxígeno y producción de CO2 extremadamente bajos. Se estudió empleando una temperatura de 25°C de acuerdo a la norma ASTM D5338-98 y ASTM 5988. El contenido de agua del suelo fue alrededor del 60% en peso y un pH de 9.38. Se introdujo cada material a una suspensión de microorganismo durante 45 días en un entorno de compostaje aeróbico y controlado. Las dimensiones de las muestras fueron aproximadamente 1x1 cm^2. Pasado este tiempo, las muestras fueron recuperadas del suelo, posteriormente lavadas con agua destilada y secadas en un horno a 50 ° C, y finalmente se pesarán para conocer la pérdida de peso de cada material (Mathew, Oksman, & Sain , 2005).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectrofotometría infrarroja, es uno de los análisis más importantes para los biopolímeros. Con esta prueba, podremos reconocer si se crearon enlaces o sí hubo interacciones entre las mezclas con respecto al Sorbato de Potasio; Comprenderemos también, el comportamiento y las causas de las interacciones.

Por otro lado, para las bicapas, se tomaron medidas tanto por la cara del almidón como por la cara del polímero, para las bicapas con o sin sorbato de potasio.

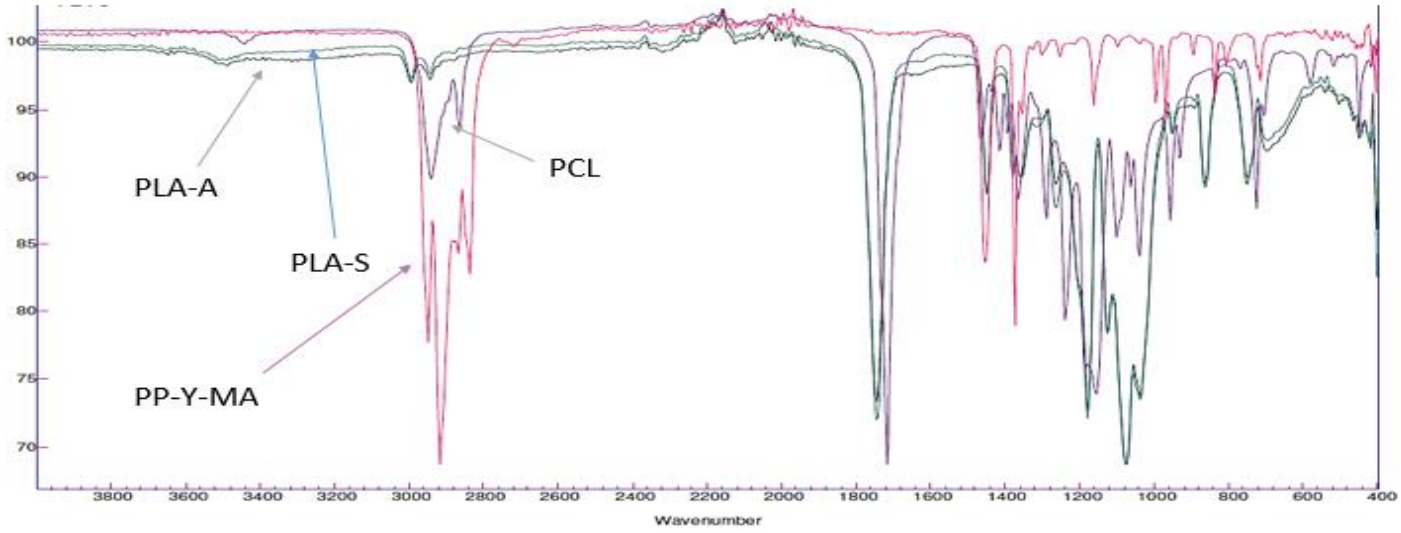


Figura 2. *Espectros FT-IR de las monocapas de los polímeros puros PCL (Policaprolactona), PLA-A (Ácido Poli-láctico Amorfo), PLA-S (Ácido Poli-láctico Semicristalino), PP-MA (Polipropileno más Anhídrido Maleico).*

En los gráficos de las monocapas se puede evidenciar algunos rasgos característicos de cada tipo de polímero. En el caso de los almidones, aunque se hayan utilizado dos tipos diferentes, al momento de comparar los blancos tanto de maíz como de yuca se puede observar que estos dos cuentan con enlaces –OH (3270-3274 cm^{-1}), C-O-C (1149 cm^{-1}), entre otras señales que demuestran que ambos tienen el mismo comportamiento (**Tabla 3**). No obstante, al compararlos con los polímeros puros, estos no cuentan con enlaces –OH, solo el PCL y el PLA-S, aunque la intensidad para estos dos es muy leve en comparación. El pico predominante que identifica a los polímeros PCL, PLA-A, PLA-S es el grupo carbonilo C=O (1720-1747 cm^{-1}) y para el PP-MA los picos más importantes se dan en los grupos metilos CH_3 o CH_2 (2840-2950 cm^{-1}) (Muller et al, 2017).

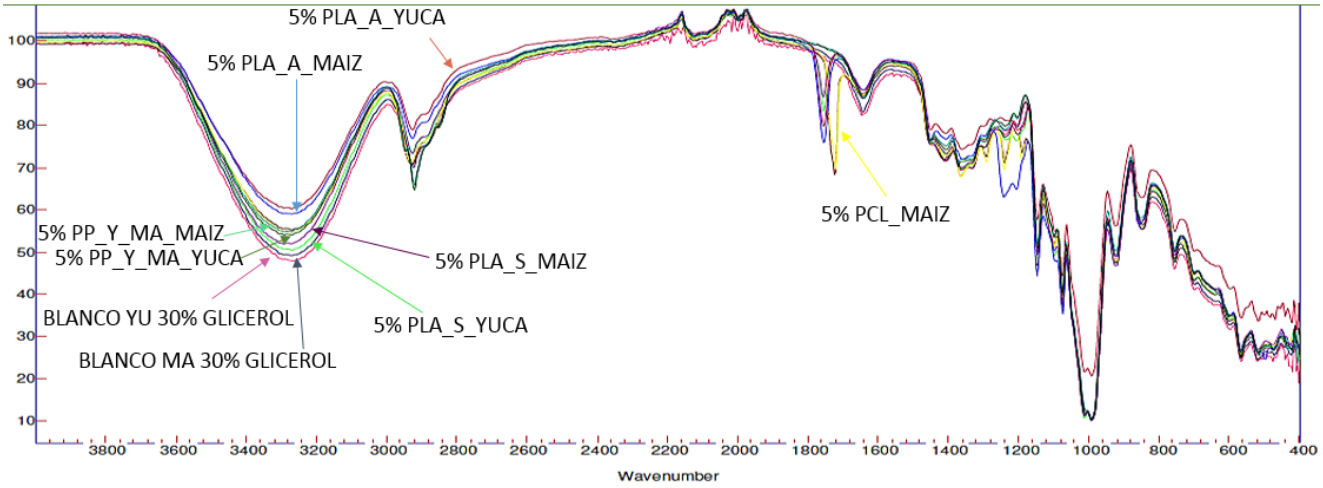


Figura 3. *Espectros FT-IR de la monocapas de ALMIDÓN DE YUCA Y DE MAÍZ como los blancos, y las mezclas con un pequeño porcentaje (5%) de cada polímero que se utilizan para esta práctica*

Con esta información, se puede entrar a discutir las monocapas de cada almidón con 5% de cada polímero. Cabe resaltar nuevamente, que los dos tipos de almidón por su composición molecular, se esperaba que generaran o dieran como resultado una respuesta similar y efectivamente lo hicieron. Para las mezclas con PCL, PLA-A y PLA-S, se observa claramente una longitud de onda característica entre (1725-1759 cm^{-1}) que representa al grupo carbonilo C=O, esto nos indica que sí hubo interacción entre el almidón con respecto a los polímeros (Ortega et al, 2015). El PP-y-MA que es el cuarto polímero con el que se trabajó (**Tabla 3**), no se observa cambios significativos para esta formulación, la mezcla produjo que algunos picos se pronunciaran un poco mejor y más estrechos, por lo que se puede interpretar que sí hubo una interacción leve en los grupos metilos (2840-2950 cm^{-1}) primordialmente. De esta forma, tenemos el análisis completo en base a las monocapas de cada formulación y a continuación se comenzará a discutir los cambios que se hayan podido obtener en las bicapas con la adición o no de Sorbato de Potasio.

Tabla 3. *Longitudes de ondas (cm^{-1}) de los picos más importantes de las peliculas monocapas de todas las formulaciones TPS/polímeros.*

FORMULACIÓN (MONOCAPAS)	C-O-C (1090-900)	C-O (1330-1090)	C=O (1790-1650)	C-H (2960-2850)	-OH (3650-3200)
PCL	961,3	1160,8	1720,6	2943,3	3444,3
PLA(Amorfo)	1042,3	1181,4	1745,8	2945,5	---
PLA(Semicristalino)	1078,9	1180,7	1747,2	2944,9	3507,7
PP-y-MA	973,1	1166,6	---	2917,8	---
TPS DE YUCA	994,4	1240,5	---	2927,1	3270,7
TPS DE MAÍZ	994,4	1240,6	---	2924,28	3274,6
5%PCL en ALMIDÓN DE YUCA	994,1	1150,3	1727,9	2929,3	3273
5%PCL en ALMION DE MAÍZ	994,6	1150,5	1725,8	2930,9	3273,3
5%PLA-A en ALMIDÓN DEYUCA	994,5	1150,2	1757,9	2927,2	3293,5
5%PLA-A en ALMIDÓN DE MAÍZ	994,2	1151,1	1757,4	2927,5	3281,6
5%PLA-S en ALMIDÓN DE YUCA	994,3	1150,5	1758,1	2927,9	3272,5
5%PLA-S en ALMIDÓN DE MAÍZ	993,9	1149,3	1759,1	2927,8	3294
5%PP-y-Ma en ALMIDÓN DE YUCA	995,8	1150	---	2921	3293,5
5%PP-y-Ma en ALMIDÓN DE MAÍZ	994,7	1149,3	---	2921,7	3273,4

Para comenzar a discutir las películas bicapa, cabe resaltar nuevamente que para estas mediciones no solo se tomó los espectros de un solo lado de la película sino que se tomó el espectro de las dos caras, ya que para este informe es muy importante tener la certeza del comportamiento tanto del lado del TPS como del lado del otro polímero.

En primera instancia, podemos analizar el lado de TPS de cada almidón, ya que estas dos no cambiaron significativamente en su comportamiento al momento de ser comparadas con las películas de las monocapas. Cuando se compararon las longitudes de onda para cada formulación de la cara del TPS, los desplazamientos se pueden considerar despreciables, ya que son muy insignificantes y además son específicos de la naturaleza que tiene cada polímero (Ortega et al, 2015). Por este motivo, se considera muy poco práctico enfocarnos en analizar estas graficas a fondo. Por el contrario, en la cara del polímero tanto para el ALMIDON DE YUCA como el almidón de maíz se pudo hallar algunos cambios significativos en las longitudes de onda para cada formulación. En absolutamente todas las formulaciones, se reportó un desplazamiento significativo en la longitud de onda (-OH) con el componente sorbato de Potasio; componente aditivo que se le agregó a las bicapas para una mejor adhesión. No obstante, el sorbato de potasio se le agregó a una concentración del 1% donde el 99% se componía de agua. De esta forma, se puede asegurar que este desplazamiento en esta longitud de onda (-OH) se debe al porcentaje de agua como a la composición de sorbato que contenía la solución, observando una clara interacción en este grupo funcional. Sin embargo, en general los que no tenían este componente no tuvieron picos para este grupo funcional, pero para las formulaciones de almidón de maíz, se registró pequeñas intensidades de (-OH). Con esto claro, en las bicapas con ALMIDON DE YUCA, la

que tuvo más interacción con el (-OH) fue el PP-y-MA y para el almidón de maíz el PLA-A, siendo para estos, los desplazamientos más significativos para cada almidón. Evaluando los otros picos, se evidenció que el (1790-1650 cm^{-1}) C=O y el (1330-1090 cm^{-1}) C-O-C, son longitudes de onda que brinda el adherente. Observando este hecho, también nos responde, por qué todas las formulaciones con el aditivo mostraron un desplazamiento más significativos hacia los grupos funcionales mencionados anteriormente (Morey, 2016).

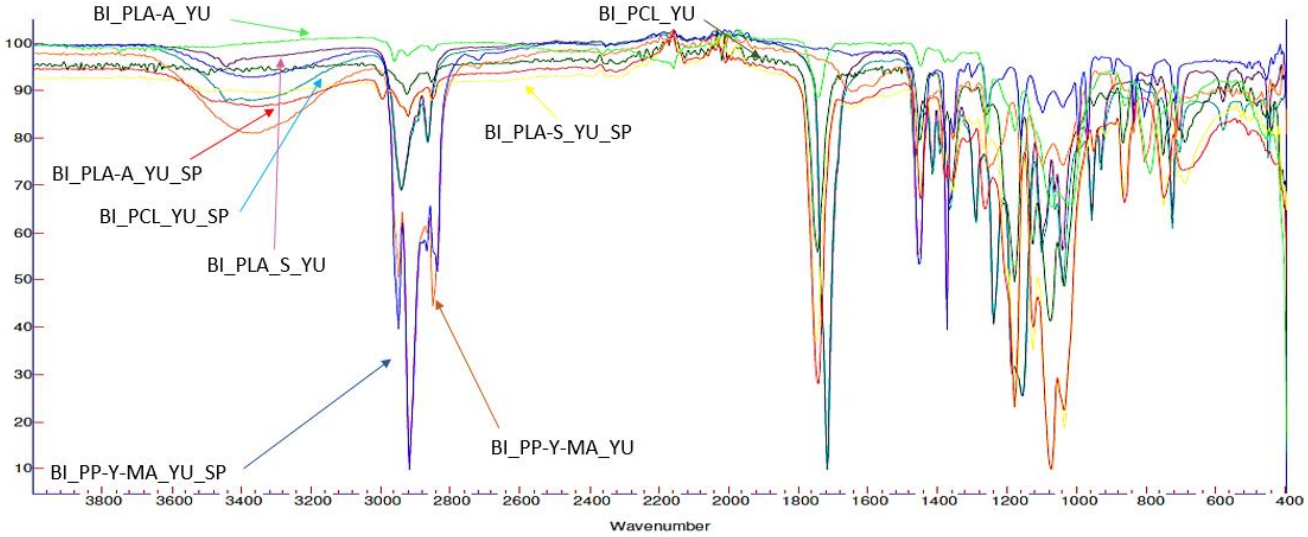


Figura 4. *Espectros FT-IR de la bicapas de ALMIDÓN DE YUCA con los respectivos polímeros, con y sin Sorbato de Potasio, lado polímero.*

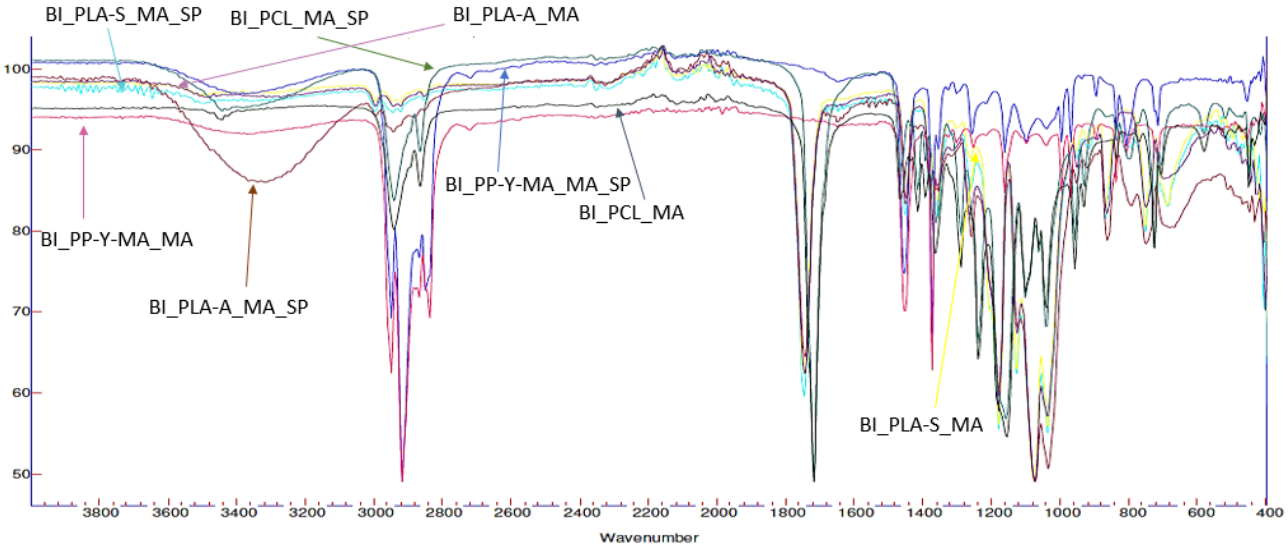


Figura 5. *Espectros FT-IR de la bicapas de ALMIDÓN DE MAÍZ con los respectivos polímeros, con y sin Sorbato de Potasio, lado, lado polímero.*

Tabla 4. *Longitudes de ondas (cm^{-1}) de los picos más importantes de las películas Bicapa de la cara de los polímeros con Sorbato de Potasio (color más fuerte) y los blancos (color más claro).*

FORMULACIÓN (BICAPA)	C-O-C (1090-900)	C-O (1330-1090)	C=O (1790-1650)	C-H (2960-2850)	-OH (3650-3200)
PCL con 5%PCL en ALMION DE YUCA (SP)	1045,2	1240,6	1721,1	2943	3370,6
PCL con 5%PCL en ALMIDON DE YUCA	1045,2	1241,2	1720,8	2943,2	3444,9
PCL con 5%PCL en ALMIDON DE MAÍZ (SP)	1045,4	1240,3	1721,6	2943,4	3384,6
PCL con 5%PCL en ALMIDON DE MAÍZ	1045,1	1240,1	1721,9	2943,6	3453,2
PLA-A con 5% PLA-A en ALMIDON DE YUCA (SP)	1041,6	1267,1	1745,9	2922,2	3373,7
PLA-A con 5%PLA-A en ALMIDÓN DE YUCA	1018,8	1259,6	1745,2	---	---
PLA-A con 5%PLA-A en ALMIDON DE MAÍZ (SP)	1039,9	1261,3	1746	2945,3	3317,6
PLA-A con 5%PLA-A en ALMIDON DE MAÍZ	1077,5	1266,9	1745,9	2944,9	3488,2
PLA-S con 5%PLA-S en ALMIDON DE YUCA (SP)	1078	1179,4	1750	2923,8	3300,6
PLA-S con 5%PLA-S en ALMIDON DE YUCA	1079,3	1181,3	1747,1	2926,1	---
PLA-S con 5%PLA-S en ALMIDON DE MAÍZ (SP)	1080,1	1181,1	1748,1	2947,5	3503
PLA-S con 5%PLA-S en ALMIDON DE MAÍZ	1080,6	1181,3	1748,4	---	3488,7
PP-y-Ma con 5%PP-y-Ma en ALMIDON DE YUCA (SP)	1044,5	1256,6	1650,7	2917,9	338,1
PP-y-Ma con 5%PP-y-Ma en ALMIDON DE YUCA	1044,9	1259,7	---	2951,6	---
PP-y-Ma con 5%PP-y-Ma en ALMIDON DE MAÍZ (SP)	1044,6	1260,383	1651,9	2917.9	3376,7
P-y-Ma con 5%PP-y-Ma en ALMIDON DE MAÍZ	1045,16	1255,6	---	29518	3371,6

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 6 se muestran las micrografías correspondientes a la sección transversal de películas bicapa de las siguientes formulaciones: PCL con 5% PCL en almidón de maíz y PCL con 5% PCL en almidón de yuca con contenido de sorbato de potasio en la interfase. En la micrografía A, a menor ampliación, se distingue la capa de 5% PCL en almidón de maíz (parte superior), la interfase y la capa de PCL (parte inferior), además es posible apreciar la similitud de grosor entre ambas capas. En las micrografías A - 1 y A - 2, más ampliadas, se evidencia la existencia de puntos de unión en la interfase de ambos polímeros, constituidos por la interpenetración de “fibrillas” de PCL hacia la capa de almidón, producidos durante la etapa del segundo prensado. Esto es probablemente favorecido por la

plastificación inducida en la superficie de la capa de almidón por la disolución acuosa de sorbato de potasio rociada antes de la etapa de compresión. En esta micrografía revela una serie de hebras que proporcionan una cohesión entre ambas capas, mostrando mayor interpenetración, lo cual está asociado a la presencia del 5% de PCL en la capa del almidón y al contenido de sorbato de potasio en la interfase de esta matriz polimérica, promoviendo una mayor afinidad cuando el PCL se funde durante el segundo prensado. Estudios previos (Ortega-Toro et al., 2015) demostraron un pequeño grado de miscibilidad de PCL en el almidón, a través de la depresión de la temperatura de transición vítrea (Tg) de almidón cuando se añadió PCL. Las capas de PCL exhiben formaciones filamentosas, asociadas con la fractura de plástico de sus zonas amorfas, de acuerdo con baja Tg (-61.5 ° C, Averous et al., 2000).

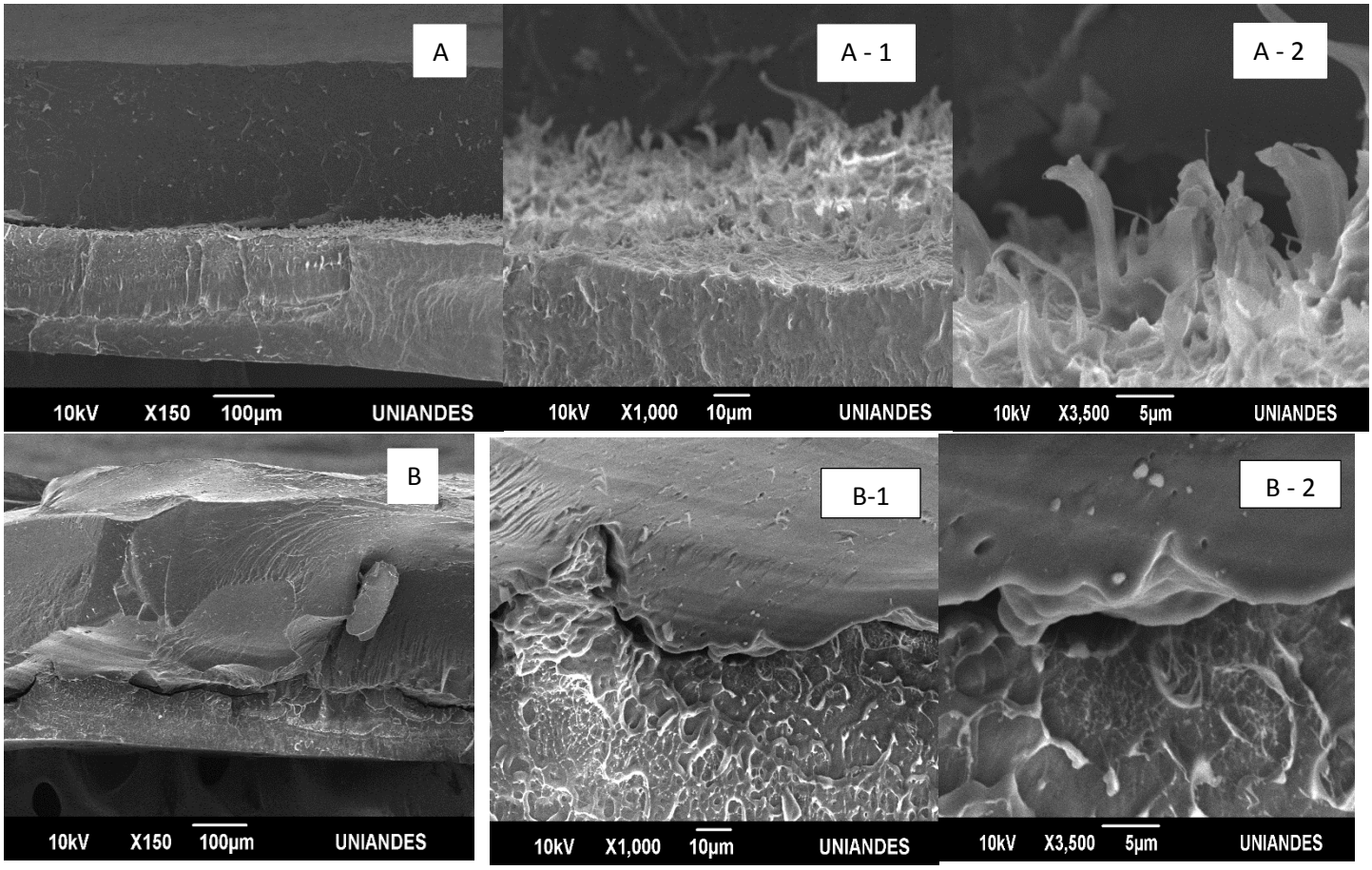


FIGURA 6. Micrografías SEM de películas bicapa de almidón de maíz-yuca con 5% de PCL y PCL con adición de sorbato de potasio en la interfase. A: PCL con 5% PCL en ALMIDÓN DE MAÍZ (SP), A - 1 y A - 2 (a mayor ampliación). B: PCL con 5% PCL en ALMIDÓN DE YUCA (SP), B - 1 y B - 2 (a mayor ampliación).

En la micrografía B, a menor ampliación, se puede observar la sección transversal de películas bicapa de 5% PCL en almidón de yuca (parte superior), la interfase y la capa de PCL (parte inferior), donde es posible apreciar la diferencias de grosor, debido a la fuerza de prensado en la primera etapa. En las micrografías B - 1 y B - 2, más ampliadas, se puede observar que en esta no hay generación de puntos/zonas de unión entre las capas, pero se logra apreciar interpenetraciones del PCL sin generar “fibrillas” hacia la capa del almidón de yuca con contenido de 5% de PCL, que estas pueden estar asociadas a la poca miscibilidad parcial o afinidad de los componentes. En la morfología de la bicapa de PCL con 5% PCL en almidón de maíz (SP) se evidencia una superficie regular y ligeramente lisa, sin poros, grietas o aglomerados. Esto refleja una buena contribución al comportamiento del PCL en la bicapa. Por el contrario, la bicapa de PCL con 5% PCL en almidón de yuca (SP), muestra en su morfología que no está libre de poros y aglomeraciones, aunque no presenta grietas en su estructura. Además, en estas dos morfologías no se observa gránulos de almidón, lo que indica una mezcla completa de los gránulos durante el proceso de mezclado y térmico.

En la Figura 7 se muestran las micrografías correspondientes a la sección transversal de las películas bicapa: PCL con 5% PCL en almidón de maíz y PCL con 5% PCL en almidón de yuca. En la micrografía C, se puede distinguir la capa de 5% PCL en almidón de maíz (parte superior), interfase y la capa de PCL (parte inferior), donde se evidencia que las dos capas no tienen poros, grietas o aglomerados pero si presentan una diferencia de grosor. Cabe señalar que el desprendimiento de las dos monocapas es debido al no contar con la presencia del sorbato de potasio en la interfase. Esta característica es similar a las obtenidas en la micrografía D, donde se logra observar una separación entre las capas de 5% PCL en almidón de yuca (parte superior) y la capa de PCL (parte inferior) que además en la superficie de esta se presentan grietas y aglomeraciones.

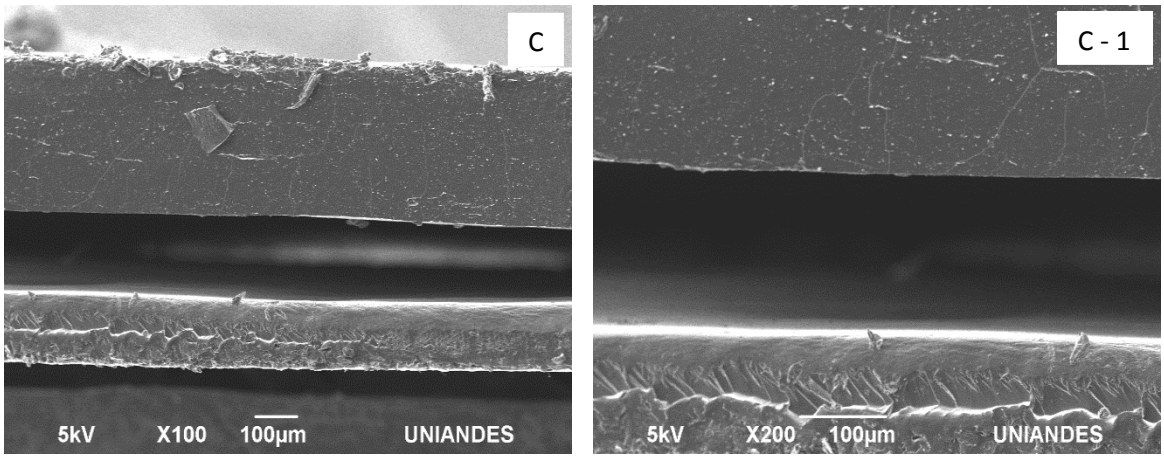
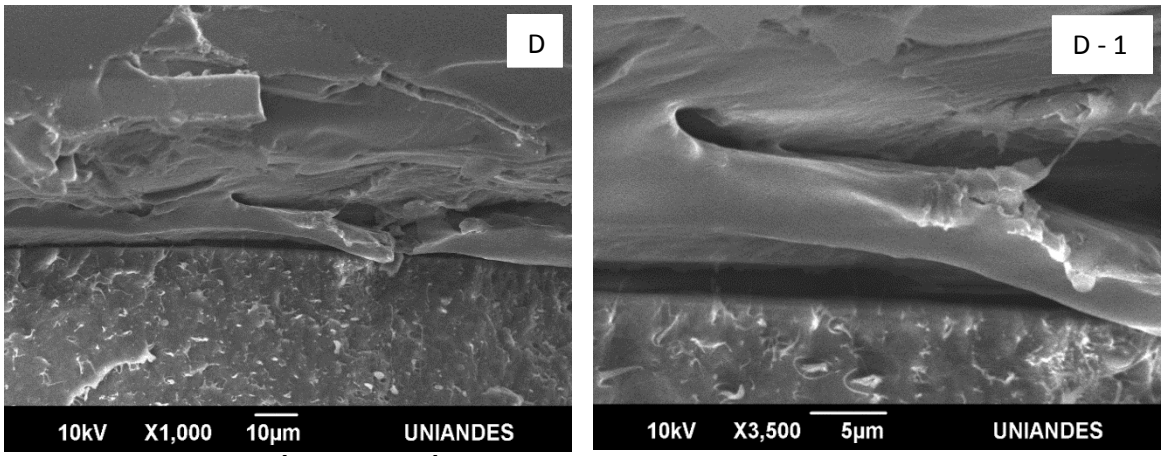


FIGURA 7. Micrografías SEM de películas bicapa de almidón de maíz-yuca con 5% de PCL y PCL sin la adición de sorbato de potasio en la interfase. C: PCL con



5% PCL en ALMIDÓN DE MAÍZ, C - 1 (a mayor ampliación). D: PCL con 5% PCL en ALMIDÓN DE YUCA/PCL, D - 1 (a mayor ampliación).

En la Figura 8 se muestran las micrografías correspondientes a la sección transversal de las películas bicapa: PLA-S con 5% PLA-S en almidón de maíz (SP) y PLA-S con 5% PLA-S en almidón de yuca (SP). En la micrografía **E**, se distingue la capa de PLA semicristalino (parte superior), la interfase y la capa de 5% PLA-S en almidón de maíz (SP) (parte inferior). Donde el 5%PLA-S en almidón de maíz no mostro ningún granulo (almidón), lo que indica una gelatinización completa del polímero durante el procesamiento térmico. Cabe señalar, que la presencia del 5% de PLA semicristalino en la capa del almidón de maíz mostro una buena compatibilidad, ya que se observa una superficie regular y lisa sin poros, grietas o aglomerados. La sección transversal de la capa de PLA semicristalino proporciona una matriz uniforme y compacta, donde se aprecian dispersiones pequeñas debido al momento de fractura. La interfaz entre las capas es visible, que comparada con la micrografía **G** (sin sorbato de potasio), se obtuvo el mismo comportamiento. Por el contrario en la micrografía **F**, se logra diferenciar la capa de 5% PLA-S en almidón de yuca (parte superior), la interfase y la capa de PLA-S (parte inferior). Se aprecia que en la capa de 5% PLA-S en almidón de yuca hay existencia de gránulos de almidón, aglomeraciones y altas frecuencias de rayas. Por otro lado, como se observa en las micrografías F - 1 y F - 2 la separación de entre estas capas de PLA semicristalino y la capa de 5% PLA-S en almidón de yuca es claramente apreciable, reflejando una baja compatibilidad y afinidad entre ellas.

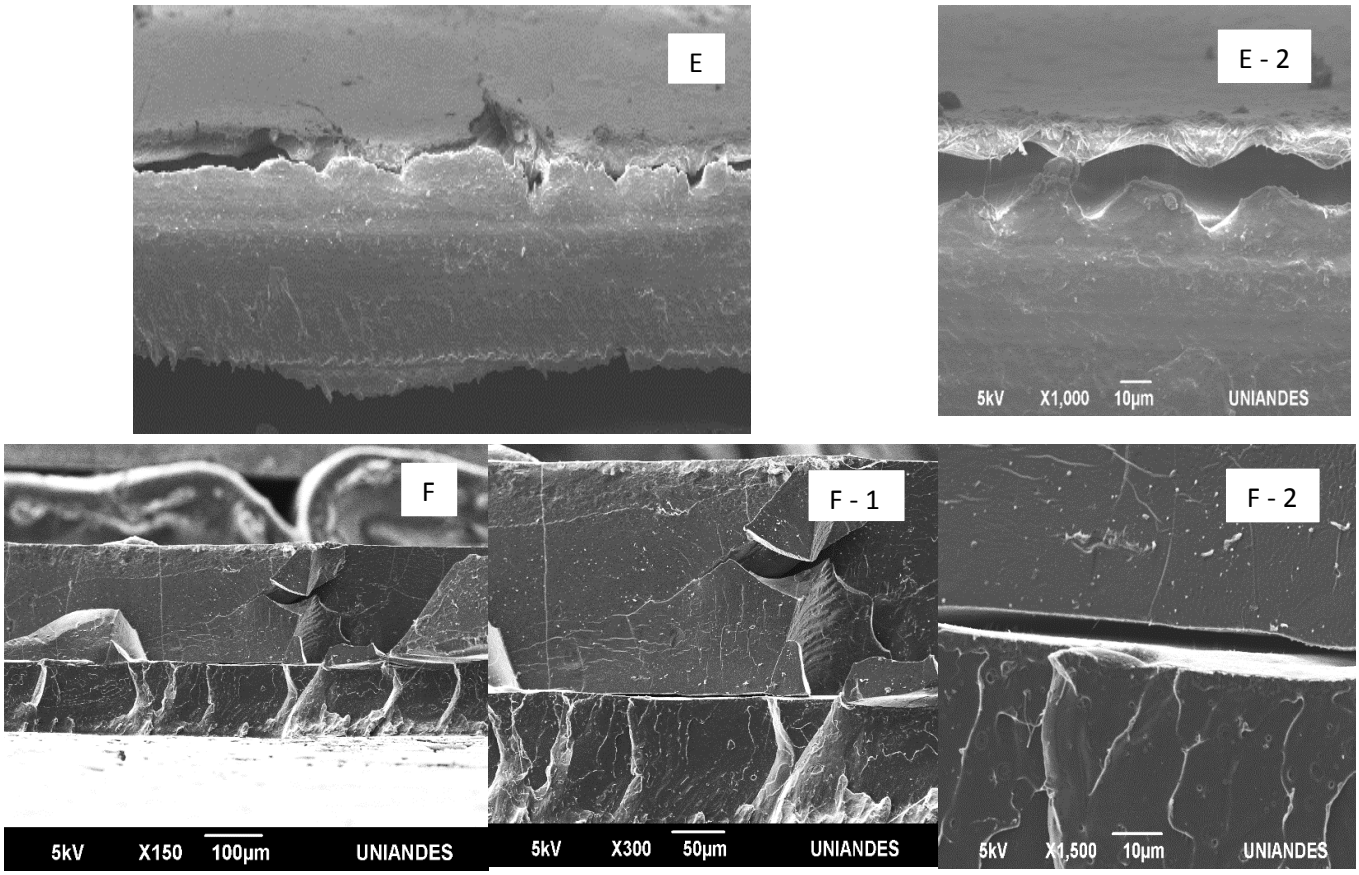


Figura 8. Micrografías SEM de películas bicapa de almidón de maíz-yuca con 5% de PLA semicristalino y PLA semicristalino con adición de sorbato de potasio en la interfase. E: PLA-S con 5% PLA-S en ALMIDÓN DE MAÍZ (SP), E - 1 (a mayor ampliación). F: PLA-S con 5% PLA-S en ALMIDÓN DE YUCA (SP), F - 1 y F - 2 (a mayor ampliación).

En la Figura 9 se muestran las micrografías correspondientes a la sección transversal del film bicapa de PLA-S con 5% PLA-S en almidón de maíz. En la micrografía **G**, se revela una estructura interfacial similar a la observada anteriormente en la micrografía E y F, con un espacio en la interfaz de las bicapas. La micrografía de la bicapa PLA-S con 5%PLA-S en almidón de yuca no fue posible obtenerse, ya que al momento de la fractura ocurrió una separación inmediata de las capas.

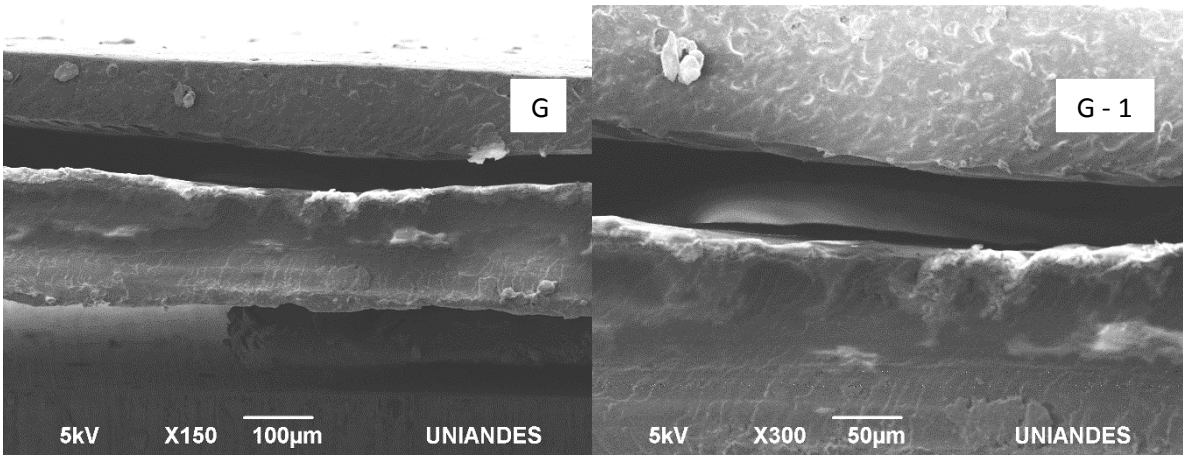


Figura 9. Micrografías SEM de películas bicapa de PLA-S con 5% de PLA en ALMIDÓN DE MAÍZ sin adición de sorbato de potasio en la interfase.

En la Figura 10 se muestran las micrografías correspondientes a la sección transversal de películas bicapa de las siguientes formulaciones: PLA-A con 5% PLA-A en almidón de maíz (SP) y PLA-A con 5% PLA-A en almidón de yuca (SP). En la micrografía **H**, a menor ampliación, se distingue la capa de PLA amorfo (parte superior), la interfase y la capa de 5% PLA-A en almidón de maíz (parte inferior). Como se puede observar en la micrografía H-1, la adición de PLA amorfo a la capa de almidón ha generado una matriz polimérica heterogénea, en la cual logra distinguir pequeñas dispersiones (poros). En la capa de PLA amorfo se evidencia una matriz que no es uniforme en comparación con la monocapa de almidón. Sin embargo, la interfaz entre las capas se puede ver claramente en la micrografía. Teniendo en cuenta la adición de sorbato de potasio en la interfase, es claro el espacio de separación entre la capa del PLA amorfo y la capa del almidón, lo que indica una incompatibilidad entre estos dos componentes. La inmiscibilidad se puede atribuir a la escasa tensión interfacial entre la superficie hidrófila de la matriz 5% PLA-A en almidón de maíz y la superficie hidrófoba del PLA. Esta observación es coherente con el informe de Müller et al. (2012). En la micrografía **I**, se revela una estructura interfacial similar a la observada anteriormente, se logra distinguir la capa de 5% PLA-A en almidón de yuca (parte superior), la interfase y la capa de PLA amorfo (parte inferior). En la sección transversal de la capa de PLA amorfo y almidón, se puede observar una superficie irregular, con poros y aglomeraciones, consecuencia al momento de la fractura del material.

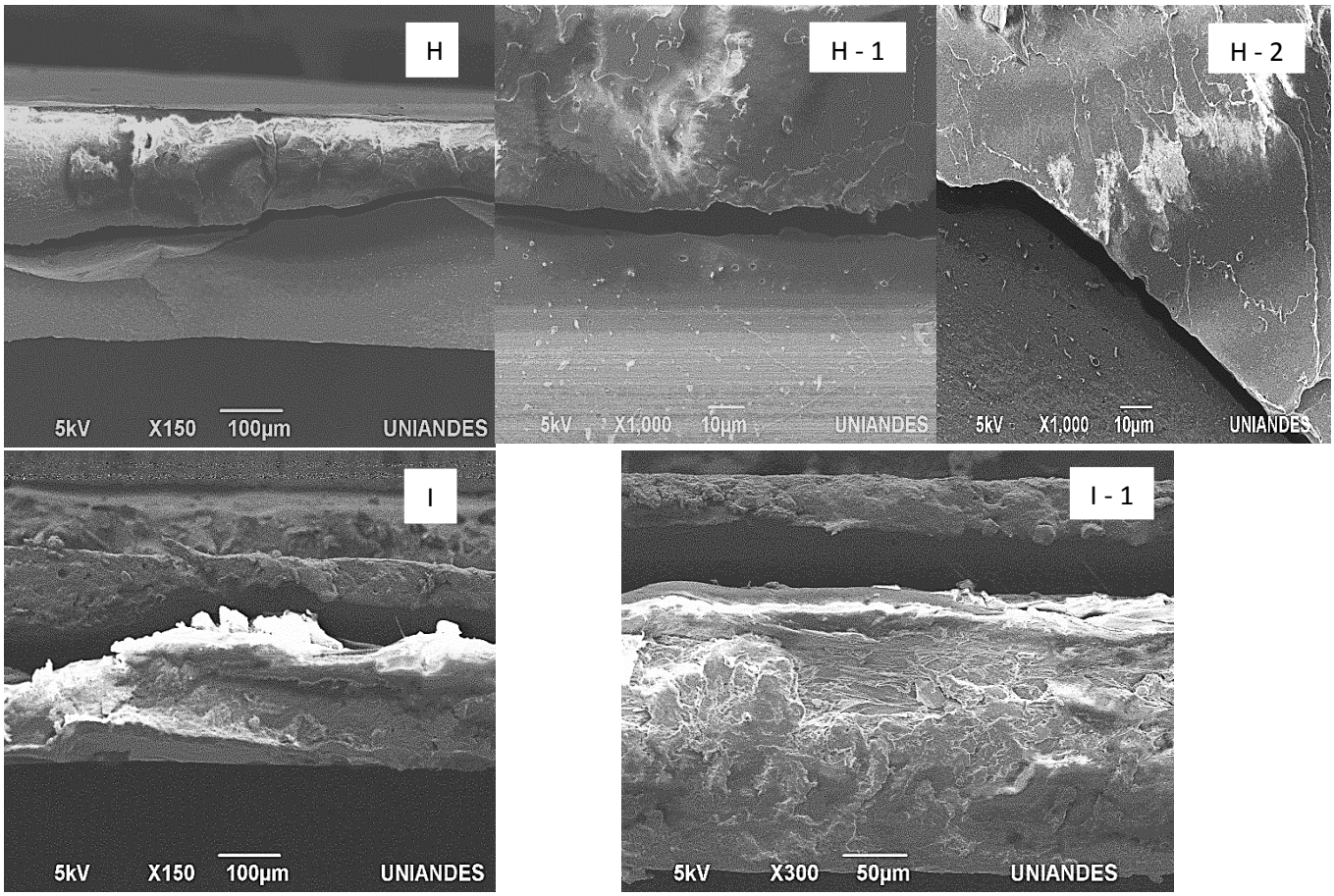


Figura 10. Micrografías SEM de películas bicapa de almidón de maíz-yuca con 5% de PLA amorfo y PLA amorfo con la adición de sorbato de potasio. H: PLA-A con 5% PLA-A en ALMIDÓN DE MAÍZ (SP), H - 1 y H - 2 (a mayor ampliación). I: PLA-A con 5% PLA-A en ALMIDÓN DE YUCA (SP), I - 1 (a mayor ampliación).

Por el contrario, en la Figura 11 se muestran las micrografías correspondientes a la sección transversal de películas bicapa de las siguientes formulaciones: PLA-A con 5% PLA-A en almidón de maíz y PLA-A con 5%PLA-A en almidón de yuca. En la micrografía **J**, a menor ampliación, se distingue la capa de 5% PLA-A en almidón de maíz (parte superior), la interfase y la capa de PLA amorfo (parte inferior). En donde la capa de PLA amorfo tiene una superficie sin poros, grietas y pocas aglomeraciones. Esto refleja una buena contribución del comportamiento de tracción del PLA amorfo en las películas bicapa. De igual manera, la capa de 5%PLA-A en almidón de maíz es relativamente heterogénea pero está libre de cualquier poro y grietas visibles. Además no se observan gránulos de almidón intactos en la micrografía de la capa, lo que indica una mezcla completa durante el proceso de mezclado. Este mismo comportamiento de loa películas bicapa puede verse en la micrografía **K**, donde se identifica la capa de 5%PLA-A en almidón de yuca (parte superior), la interfase y la capa de PLA amorfo (parte inferior). Sin

embargo, en las figuras 9 y 10 la separación entre las bicapas es evidente con y sin la adición de sorbato de potasio para cada formulación.

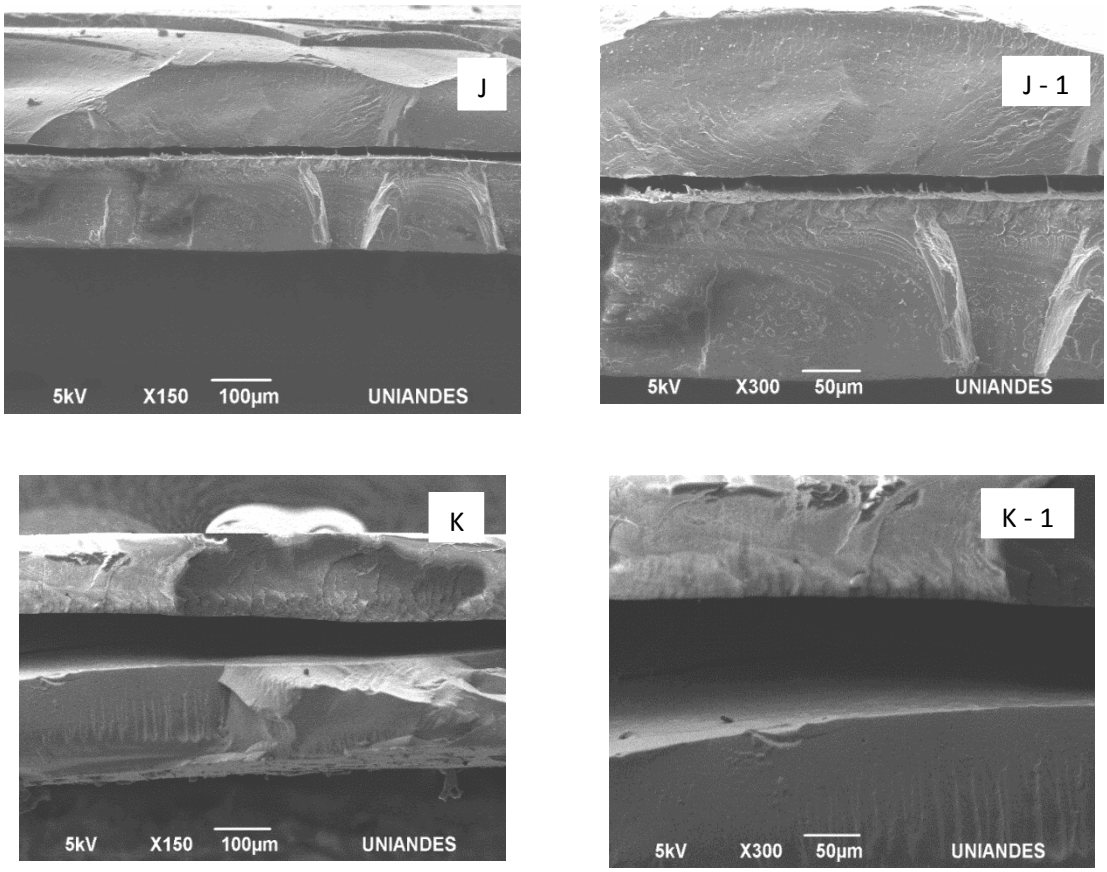


Figura 11. Micrografías SEM de películas bicapa de almidón de maíz-yuca con 5% de PLA amorfo y PLA amorfo sin la adición de sorbato de potasio. J: PLA-A con 5%PLA-A en ALMIDÓN DE MAÍZ, J - 1 (a mayor ampliación). K: PLA-A con 5%PLA-A en ALMIDÓN DE YUCA, K - 1 (a mayor ampliación).

En la Figura 12 se muestran las micrografías correspondientes a la sección transversal de películas bicapa de las siguientes formulaciones: PP-y-Ma con 5% PP-y-Ma en almidón de maíz (SP) y PP-y-Ma con 5% PP-y-Ma en almidón de yuca (SP). En la micrografía L, a menor ampliación, se distingue la capa de PP-y-Ma (parte superior), la interfase y la capa de 5% PP-y-Ma en almidón de maíz (parte inferior). Debido a la adición de PP-y-Ma a la capa de almidón, se ha generado una matriz polimérica regular heterogénea donde se aprecia pequeñas dispersiones como poros y deformaciones en la superficie. La sección transversal de la capa de 5% PP-y-Ma en almidón de maíz proporciona una matriz más uniforme y compacta en comparación con el PP-y-Ma, la cual presenta aglomeraciones en su superficie. Sin embargo, no se observa un espacio en la interfaz del PP-y-Ma y la capa de 5% PP-y-Ma en almidón de maíz como es evidente en la micrografía O, dicha unión es

consecuencia por la presencia del sorbato de potasio que aumenta la compatibilidad entre estas dos matrices. Aun así, no hay existencia de puntos de unión o interpenetraciones en la interfase de ambos polímeros. En la micrografía M, a menor ampliación, se aprecian claramente la capa de PP-y-Ma (parte superior), la interfase y la capa de 5%PP-y-Ma en almidón de yuca (parte inferior), como la buena adhesión entre ambas monocapas. En las micrografías M - 1 y M - 2, se puede apreciar puntos de unión en la interfase de ambos polímeros, constituidos por la interpenetración de pequeñas “fibrillas” de la capa del alimón hacia el PP-y-Ma, producidos durante la etapa de segundo prensado. Debido a la adición de PP-y-Ma a la capa del almidón, se ha generado una matriz polimérica compuesta donde se aprecian las dispersiones de pequeñas partículas de PP-y-Ma, con una seria de hebras proporcionando cohesión entre ambas capas, aunque en este caso la interfase es menos nítida comparada con la bicapa de PCL con 5%PCL en almidón de maíz (SP) donde se observa mayor interpenetración. Esta interacción está asociada a la presencia del 5% de PP-y-Ma a la capa de almidón, que promueve la afinidad en la interfase y generando puntos de unión entre ambas capas. En la micrografía P, cabe señalar que dichas interpenetraciones de “fibrillas” no existen, debido a que en esta bicapa no cuenta con la adición de sorbato de potasio en la interfase de estas matrices poliméricas.

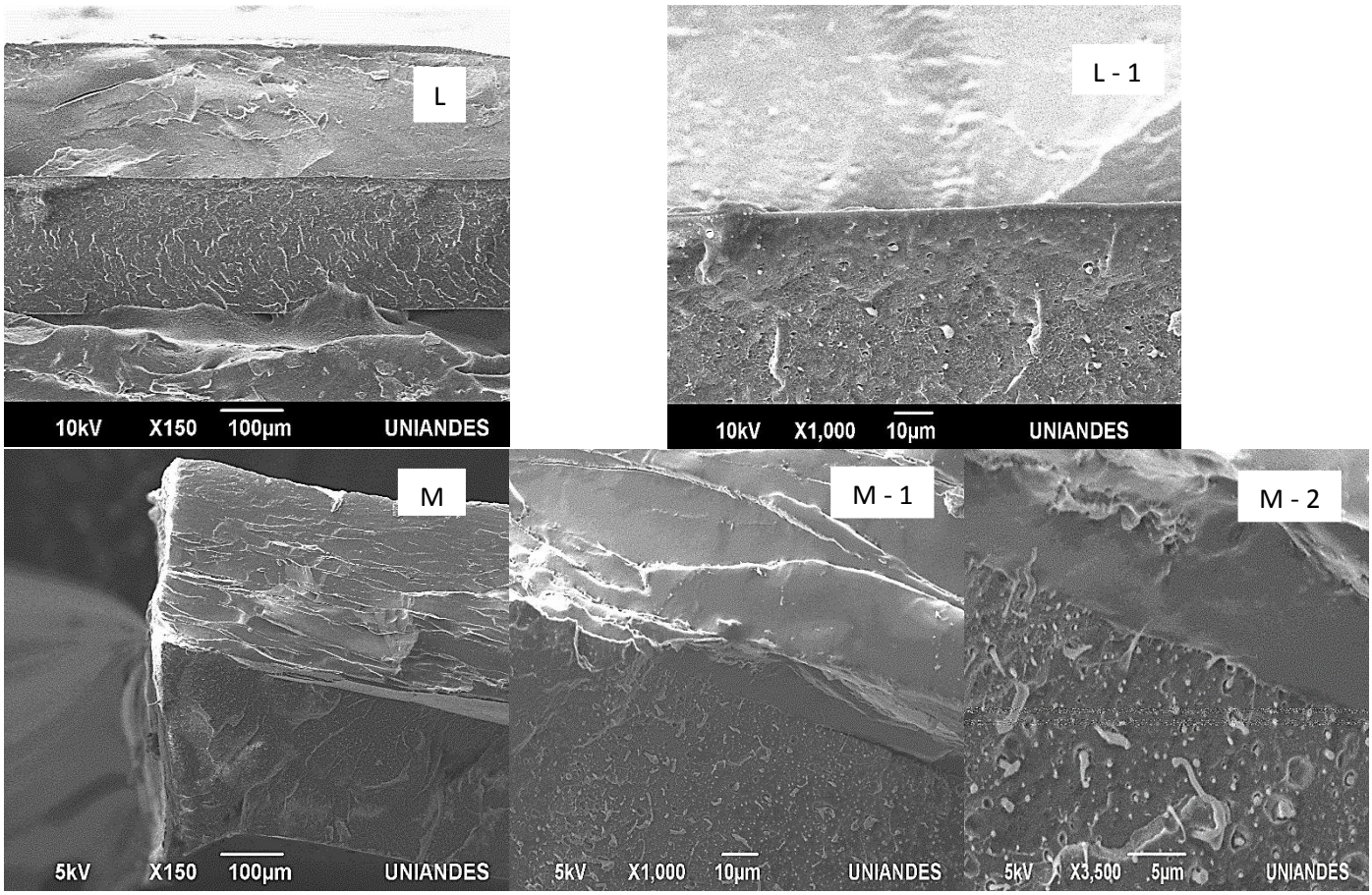


Figura 12. Micrografías SEM de películas bicapa de almidón de maíz-yuca con 5% de PP-y-Ma y PP-y-Ma con la adición de sorbato de potasio. L: PP-y-Ma con 5% PP-y-Ma en ALMIDÓN DE MAÍZ (SP), L - 1 (a mayor ampliación). M: PP-y-Ma con 5% PP-y-Ma en ALMIDÓN DE YUCA (SP), M - 1 y M - 2 (a mayor ampliación).

En la Figura 13 se muestran las micrografías correspondientes a la sección transversal de películas bicapa de las siguientes formulaciones: PP-y-Ma con 5% PP-y-Ma en almidón de maíz y PP-y-Ma con 5% PP-y-Ma en almidón de yuca. En la micrografía O, a menor ampliación, se distingue la capa de PP-y-Ma (parte superior), la interfase y la capa de 5% PP-y-Ma en almidón de maíz (parte inferior), en donde es claro el espacio entre ambas capas. En comparación con la micrografía P, donde no se observa separación del film bicapa de PP-y-Ma con 5% PP-y-Ma en almidón de yuca, independientemente del contenido de sorbato de potasio en la interfase. Esto indica una buena afinidad entre el PP-y-Ma y la capa de 5% PP-y-Ma en almidón de yuca.

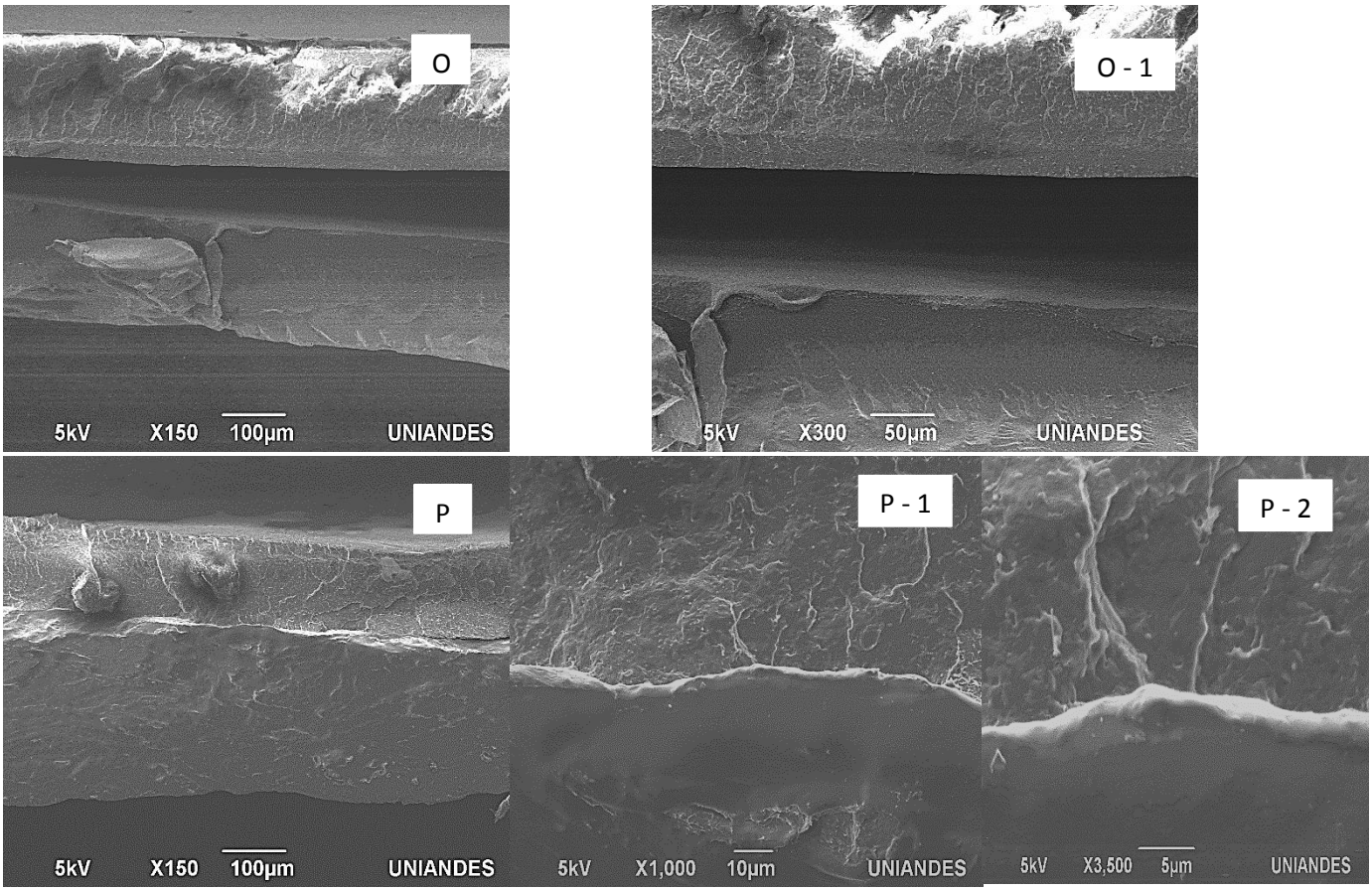


FIGURA 13. Micrografías SEM de películas bicapa de almidón de maíz-yuca con 5% de PP-y-Ma y PP-y-Ma sin la adición de sorbato de potasio. O: PP-y-Ma con 5% PP-y-Ma en ALMIDÓN DE MAÍZ, O - 1 (a mayor ampliación). P: PP-y-Ma con 5% PP-y-Ma en ALMIDÓN DE YUCA, P - 1 y P - 2 (a mayor ampliación).

3.3 Tasa de transición al vapor de agua (WVTR)

En la **Tabla 5** se muestra la tasa de transición al vapor de agua (**WVTR**) para los diferentes films, a una temperatura de 25ºC y una gradiente de humedad relativa de 66-85%.

TABLA 5. *Valores medios y desviación estándar de la tasa transición al vapor de agua (**WVTR**) de las diferentes películas estudiadas, acondicionadas a 53% de humedad relativa y 25ºC.*

		FORMULACION		WVT R($g \cdot h^{-1} \cdot ft^{-2}$)	
MONOCAPA		TPS DE MAÍZ		1,7830	± 0,3289[bc]
		TPS DE YUCA		1,8224	± 0,1070[bc]
		PCL		0,2190	± 0,1062[a]
		PP-y-MA		0,3592	± 0,0770[a]
		PLA (Amorfo)		0,3067	± 0,1794[a]
		PLA (Semicristalino)		0,3548	± 0,3424[a]
		5%PCL-ALMIDÓN DE MAÍZ		2,3700	± 0,3468[d]
		5%PP-y-MA-ALMIDÓN DE MAÍZ		1,7348	± 0,0948[b]
		5%PLA (Amorfo)-ALMIDÓN DE MAÍZ		2,3043	± 0,2820[d]
		5%PLA (Semicristalino)-ALMIDÓN DE MAÍZ		2,1422	± 0,2376[cd]
		5%PCL-ALMIDÓN DE YUCA		2,3744	± 1,0026[d]
		5%PP-y-MA-ALMIDÓN DE YUCA		1,5683	± 0,3265[b]
		5%PLA (Amorfo)-ALMIDÓN DE YUCA		2,1422	± 0,0948[cd]
		5%PLA (Semicristalino)-ALMIDÓN DE YUCA		1,8443	± 0,1242[bc]
BICAPA	SIN SORBATO DE POTASIO	PCL	5%PCL-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1511	± 0,0328[a]
		PP-y-Ma	5%PP-y-MA-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1037	± 0,0066[a]
		PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo)-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1446	± 0,0602[a]
		PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino)-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1971	± 0,0920[a]
		PCL	5%PCL-ALMIDÓN DE YUCA	0,1774	± 0,0591[a]
		PP-y-Ma	%5 PP-y-MA-ALMIDÓN DE YUCA	0,1322	± 0,0986[a]
		PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo)-ALMIDÓN DE YUCA	0,1117	± 0,0329[a]
		PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino)-ALMIDÓN DE YUCA	0,2409	± 0,0379[a]
	CON SORBATO DE POTASIO	PCL	5%PCL-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1511	± 0,0854[a]
		PP-y-Ma	5% PP-y-MA-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1446	± 0,0920[a]
		PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo)-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1789	± 0,0131[a]
		PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino)-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1971	± 0,0788[a]
		PCL	5%PCL-ALMIDÓN DE YUCA	0,1928	± 0,0379[a]
		PP-y-Ma	5%PP-y-MA-ALMIDÓN DE YUCA	0,1139	± 0,0607[a]
		PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo)-ALMIDÓN DE YUCA	0,1446	± 0,0263[a]
		PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino)-ALMIDÓN DE YUCA	0,2557	± 0,0131[a]

a - d: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones (p < 0.05).

En general, las películas bicapa presentaron valores de WVTR muy bajos respecto a las películas de control en cada una de las formulaciones. En las películas bicapas de PCL con 5% PCL en almidón de maíz y PCL con 5% PCL en almidón de maíz (SP) exhibieron capacidad de la tasa detransición al vapor de agua similares, sin mostrar diferencias significativas (p > 0.05), que comparadas con las películas de control fueron menores. No obstante, aunque se esperaría una disminución de la WVTR más pronunciada en la película bicapa de PCL con 5% PCL en almidón de maíz (sin contenido en la interfaz de sorbato de potasio), ya que la matriz resultante queda un poco más "abierta" como se puede evidenciar en la micrografía **C**. Se observan diferencias significativas (p < 0.05) entre la monocapa de almidón de maíz con un 5% de PCL, comparada con el TPS DE MAÍZ. Este resultado es insatisfactorio, teniendo en cuenta que la baja transición al vapor de agua que ofrece el almidón de maíz aumento con la incorporación de PCL en su matriz polimérica. Este mismo comportamiento se ve reflejado entre la monocapa de almidón de yuca con un 5% de PCL respecto al TPS DE YUCA. El film bicapa de PCL con 5% PCL en almidón de yuca presento menor capacidad de transición al vapor de agua comparado con el film bicapa PCL con 5% PCL en almidón de yuca, aunque los valores son ligeramente diferentes no presentan diferencias significativas (p > 0.05). Las monocapas de 5% PCL en almidón de yuca y 5% PCL-almidón de maíz presenta una mayor transición al vapor de agua, que con la incorporación de la capa de PCL mediante un segundo prensado proporciona una diminución a la transición al vapor de agua (con y sin la adición de sorbato de potasio en la interfaz). Este efecto se logra debido al aumento del espesor en la bicapas. Además, las películas bicapa de PCL con 5%PCL en almidón de maíz y PCL con 5% PCL-almidón de maíz (SP) presentan mejores propiedades a la transición de vapor de agua comparados con las películas bicapa de PCL con 5% PCL en almidón de yuca y PCL con 5% PCL en almidón de yuca (SP), aunque no tengan diferencias significativas (p > 0.05) estos valores obtenidos son menores.

La tasa transición al vapor de agua de las películas bicapa de PLA-S con 5% PLA-S en almidón de maíz y PLA-S con 5% PLA-S en almidón de maíz presentaron valores similares, sin mostrar diferencias significativa (p > 0.05). Además, el valor de WVTR de estas películas bicapa comparados con el film de almidón de maíz con la incorporación de 5% de PLA semicristalino fue inferior, evidenciando diferencias significativas (p < 0.05). Este mismo comportamiento de WVTR es similar en las películas bicapa de PLA-S con 5% PLA-S en almidón de yuca y PLA-S con 5% PLA-S en almidón de yuca (SP), donde se observan diferencias significativas (p < 0.05) contrastado con la monocapa de 5% PLA-S en almidón de yuca. En general, la incorporación de sorbato de potasio en la interfaz no influyo notablemente en la transición al vapor de agua. Las películas bicapa presentaron valores de WVTR muy bajos, sin manifestar diferencia significativas (p > 0.05) respecto al film control de PLA-S. La monocapa de 5% PLA-S en almidón de yuca comparada con 5% PLA-S

en almidón de maíz no presentan diferencias significativas ($p > 0.05$), pero se observa que la transición al vapor de agua en la monocapa del almidón de yuca con 5% de PLA-S el ligeramente menor. No obstante, se esperaba una disminución de WVTR más prominente en las películas con 5% de PLA-S, la tendencia es la contraria contrastada con las películas de TPS DE YUCA y TPS DE MAÍZ, aunque no se demuestran diferencias significativas.

En las películas bicapas de PLA-A con 5% PLA-A en almidón de maíz y PLA-A con 5% PLA-A en almidón de maíz (SP) exhibieron capacidad de transición al vapor de agua similares, sin mostrar diferencias significativas ($p > 0.05$) que comparadas con las películas de control fueron menores. Los resultados obtenidos mostraron una gran mejora en las propiedades de transición al vapor de agua comparada con las películas de control (PLA-A y monocapa 5% PLA-A en almidón de maíz). Este efecto puede deberse al aumento del grosor proporcionado por la segunda etapa del moldeo. La transición al vapor de agua de las películas bicapa de PLA-A con 5% PLA-A en almidón de yuca y PLA-A con 5% PLA-A en almidón de yuca (SP) fue ligeramente equivalente al descrito anteriormente, sin evidenciar diferencias significativas ($p > 0.05$), aunque cabe aclarar que la película bicapa de PLA-A con 5% PLA-A en almidón de yuca obtuvo menor WVTR. No obstante, en los resultados obtenidos mostraron que el WVTR de las películas bicapa de almidón de yuca son levemente menores respecto a las bicapas de almidón de maíz. En cuanto a las propiedades de transición al vapor de agua de las monocapas de 5% PLA-A en almidón de yuca y 5%PLA-A en almidón de maíz no se evidencio diferencias significativas ($p > 0.05$), aclarando que el film monocapa de almidón de maíz con la incorporación de 5% de PLA-A en su matriz polimérica presenta levemente un mayor WVTR. Se observan diferencias significativas ($p < 0.05$) entre la monocapa con un 5% de PLA-A en la capa de almidón de maíz comparada con el TPS DE MAÍZ. Este resultado es insatisfactorio, teniendo en cuenta que la baja transición al vapor de agua que ofrece el almidón de maíz aumento con la incorporación de PLA-A en su matriz polimérica. Este mismo comportamiento se ve reflejado entre la monocapa con un 5% de PLA-A incorporado en el almidón de yuca respecto al TPS DE YUCA, teniendo en cuenta que no se presentan diferencias significativas entre estas.

En las películas bicapas de PP-y-MA con 5% PP-y-MA en almidón de maíz y PP-y-MA con 5% PP-y-MA-almidón de maíz (SP) exhibieron capacidad de transición al vapor de agua levemente similares, sin mostrar diferencias significativas ($p > 0.05$) que comparadas con las películas de control fueron menores. En los resultados obtenidos, no se observan diferencias significativas ($p > 0.05$) entre la monocapa con un 5% de PP-y-MA en la capa de almidón de maíz comparada con el TPS DE MAÍZ. Este resultado es muy satisfactorio, teniendo en cuenta que la baja transición al vapor de agua que ofrece el almidón de maíz disminuyo con la incorporación de PP-y-MA en su matriz polimérica. Este mismo comportamiento se ve reflejado entre la monocapa con un 5% de PP-y-MA en la capa de almidón de yuca respecto al TPS DE YUCA. Esto se debe a la naturaleza del polímero, ya que el PP-y-Ma es

insoluble en agua y su capacidad de adsorción de humedad es casi nula. El film bicapa de PP-y-MA con %5 PP-y-MA en almidón de yuca presento mayor capacidad de transición al vapor de agua comparado con el film bicapa PP-y-MA con 5% PP-y-MA-almidón de yuca (SP), aunque los valores son ligeramente diferentes no presentan diferencias significativas ($p > 0.05$). Es evidente que las monocapas 5% PP-y-MA con almidón de yuca y 5% PP-y-MA en almidón de maíz presenta una mayor transición al vapor de agua, que con la incorporación de la capa de PP-y-MA mediante un segundo prensado proporciona una diminución a la transición al vapor de agua (con y sin la adición de sorbato de potasio en la interfaz).

3.4 Propiedades ópticas (Transparencia de Películas)

Figura 14. *Claridad óptica de los biopolímeros preparados sobre un escudo, con espesores de películas entre los 0.2 – 0.7 mm. TPS DE YUCA (1), TPS DE MAZ (2), 5%PCL en ALMIDÓN DE YUCA (3), 5%PLA-S en ALMIDÓN DE YUCA (4), 5%PLA-A en*

ALMIDÓN DE YUCA (5), 5%PP-y-MA en ALMIDÓN DE YUCA (6), 5%PCL en ALMIDÓN DE MAÍZ (7), 5%PLA-S en ALMIDÓN DE MAÍZ (8), 5%PLA-A en ALMIDÓN DE MAÍZ (9), 5%PP- y-MA en ALMIDÓN DE MAÍZ (10), PCL (11), PLA-S (12), PLA-A (13), PP-y-MA (14), BI-SP- PCL - MAIZ (15), BI-SP- PLA-S - MAIZ (16), BI-SP- PLA-A - MAIZ (17), BI-SP- PP-y-MA - MAIZ (18), BI-SP- PCL- YUCA (19), BI-SP- PLA-S- YUCA (20), BI-SP- PLA-A - YUCA (21), BI-SP- PP-y-MA - YUCA (22), BI- PCL - MAIZ (23), BI- PLA-S - MAIZ (23), BI- PLA-S - MAIZ (24), BI- PLA-A - MAIZ (25), BI- PPP-y-MA - MAIZ (26), BI- PCL- YUCA (27), BI- PLA-S - YUCA (28), BI- PLA-A - YUCA (29), BI- PP-y-MA - YUCA (30).

En la **Figura 14,** se puede observar la apariencia de cada película preparada con los diferentes biopolímeros trabajados, con espesores entre 0.2 – 0.7 mm. Se puede analizar la claridad óptica que brinda cada biopolímero sobre un escudo. Con este tipo de colores vivos se puede observar que tan transparentes o traslucidos son los materiales. De esta manera, entraremos a inferir sobre la parte estructural de cada material, entre más amorfa sea la estructura, el biopolímero será más transparente y entre mayor sea la cristalinidad de este, más influirá en su opacidad (Salán, 2005), pero eso no quiere decir, que un polímero semicristalino no pueda ser transparente si se procesa de la forma adecuada (Young, 2000). Previo a esto, si se observa los polímeros puros PCL (11), PLA semicristalino (12), PLA amorfo (13), PP-y-MA (14) el que tiene la diferencia más notoria es el PCL, ya que no se muestra como un material totalmente trasparente sino como un material traslucido y esto se debe a que este polímero es de carácter semicristalino (Contreras, Medina, & Lopez, 2016). Por otro lado, aunque el PLA semicristalino y el polipropileno son de carácter cristalino o semicristalino, el proceso por los que fueron formados fueron adecuados para que la creación de cristales no fuera alta, de esta forma no afecta a los índices de refracción de cada material, provocando que estos se comporten como materiales transparentes (Crawford, 2002). Teniendo en cuenta este análisis, se puede evaluar que todos los biopolímeros que comprometen al PCL (3), (7), (11), (15), (19), (23), (27) tienden a ser opacos debido a su cristalinidad.

Por otro lado, los almidones termoplásticos tanto de YUCA como de MAÍZ, tienen estructuras amorfas con presencia de cristales de amilosa. La presencia de cristales provoca que los materiales sean un poco opacos, donde se puede notar que a excepción de los polímeros puros, todas las películas muestras cierto nivel de opacidad (Meneses, Corales & Valencia, 2007). Revisando también todos los polímeros bicapa (15) – (30) a excepción de las formulados con PCL, tienden a tener una transparencia muy parecida, aunque en detalle se puede observar que las formulaciones obtenidas por PLA amorfo son las que tienen mejores propiedades ópticas entre los otros polímeros.

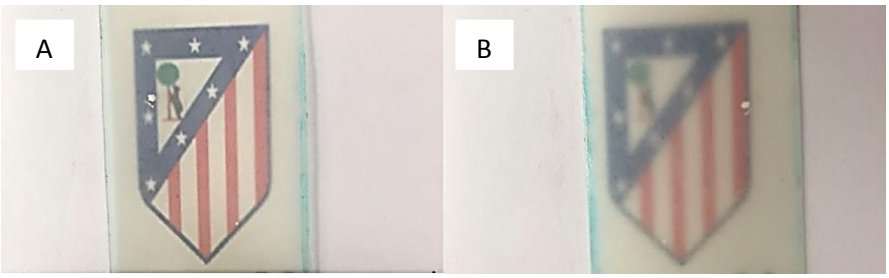


Figura 15. *Se puede observar la claridad óptica de la película bicapa de PCL con 5% PCL en ALMIDÓN DE MAÍZ con adición de sorbato de potasio, que es una de las bicapa que brindo una mayor diferencia por ambas caras*. A: Cara de 5% de PCL con ALMIDÓN DE MAÍZ, B: Cara de PCL.

La diferencia que se puede observar entre la imagen A y B se debe a los índices de refracción que tiene cada monocapa, pero lo más crucial es el orden en que se pongan. Se puede analizar con facilidad, que la imagen A tiene una mejor transparencia que la imagen B, y se debe a lo ya propuesto. En la bibliógrafa no se encuentra información muy referente a los polímeros bicapa con respecto a transparencia. De esta manera, sería una gran oportunidad de abrir un nuevo tipo de análisis para este material, como también se puede abrir un nuevo campo de usos y aplicaciones, con respecto a temas de recubrimientos, empaques, entre otras.

3.5 Absorción y Solubilidad de las películas en agua

En la **Tabla 6 y 7** se muestran los valores de solubilidad en agua de las películas de control y bicapas acondicionados a 25 °C y 53% de humedad relativa durante 2 semanas de almacenamiento.

TABLA 6. *Valores medios y desviación estándar de la solubilidad en agua (g de film acondicionado – g de film reacondicionado) y absorción de agua (g de agua que una película seca puede absorber) de las diferentes películas de control almacenada a 25 ° C y 53% humedad relativa.*

FORMULACIÓN (MONOCAPA)	SOLUBILIDAD EN AGUA (G)		ABSORCIÓN DE AGUA (G)	
TPS DE MAÍZ	0,2281	± 0,0042[d]	2,7569	± 0,2072[j]
TPS DE YUCA	0,3311	± 0,0028[g]	2,8751	± 0,0032[i]
PCL	0,0017	± 0,0014[a]	0,4995	± 0,0330[b]
PP-Y-MA	- - -	- - -	0,3969	± 0,0031[a,b]
PLA (amorfo)	0,0006	± 0,0001[a]	0,3700	± 0,0041[a]
PLA (semicristalino)	0,0008	± 0,0001[a]	0,3974	± 0,0032[a,b]
5%PCL-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1176	± 0,0056[b]	1,3979	± 0,0146[e]
5%PP-Y-MA-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1705	± 0,0125[c]	1,0155	± 0,0664[c]
5%PLA (amorfo)-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1298	± 0,0064[b]	1,6289	± 0,0759[f]
5%PLA (Semicristalino)-ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1290	± 0,0027[b]	1,5209	± 0,0120[f]
5%PCL-ALMIDÓN DE YUCA	0,2302	± 0,0164[d]	1,9309	± 0,1973[f]
5%PP-Y-MA-ALMIDÓN DE YUCA	0,2176	± 0,0044[d]	1,5819	± 0,1146[d]
5%PLA (amorfo)-ALMIDÓN DE YUCA	0,2702	± 0,0287[e]	2,1453	± 0,0661[g]
5%PLA (semicristalino)-ALMIDÓN DE YUCA	0,3024	± 0,0001[f]	2,0733	± 0,0010[h]

a - j: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).
1 - 2: Diferentes superíndices dentro de la misma línea indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

En la **Tabla 6** se muestra los valores de solubilidad en agua y absorción de agua para las películas de control. La solubilidad en agua y absorción de agua para la monocapa de 5% PCL en almidón de maíz comparado con el TPS de maíz, evidencia una disminución en estas dos propiedades, mostrando cambios significativos ($p < 0.05$). Esto demuestra que el carácter hidrofóbico de PCL minimiza la capacidad de solubilidad y absorción de agua en las películas con almidón de maíz. Del mismo modo, las monocapas con 5% PP-y-MA en almidón de maíz; 5% PLA (amorfo) en almidón de maíz y 5% PLA (semicristalino) en almidón de maíz presentan una diminución de estas propiedades debido al carácter hidrofóbico de cada poliéster incorporado en su matriz polimérica. Del mismo modo, la solubilidad en agua de la monocapa de 5% PCL en almidón de yuca comparada con el TPS de yuca, muestra una pequeña disminución en esta propiedad. Donde las monocapas de 5% PP-y-MA en almidón de yuca; 5% PLA (amorfo) en almidón de yuca y 5% PLA (semicristalino) en almidón de yuca muestran la misma conducta. También, se evidencia un incremento en la absorción de agua para las monocapas con la incorporación de 5% de cada poliéster en el almidón de yuca. Lo que parece

indicar que el nivel de absorción está en parte relacionado con el grado de solubilidad e hidratación del films. Cabe resaltar, que las monocapas con mejores propiedades de solubilidad en agua y adsorción de agua fueron las que contienen en su estructura almidón de maíz, ya que se obtienen menores valores comparados con las monocapas con contenido de almidón de yuca. Esta característica demuestra que el almidón de yuca tiene una alta afinidad al agua comparada con el almidón de maíz.

TABLA 7. *Valores medios y desviación estándar de la solubilidad en agua (g de film acondicionado – g de film reacondicionado) y absorción de agua (g film en inmersión + g film soluble en agua) de las diferentes películas bicapa almacenada a 25 ° C y 53% de humedad relativa.*

	FORMULACIÓN (BICAPA)		**SOLUBILIDAD EN AGUA (G)**		**ABSORCIÓN DE AGUA (G)**	
SIN SORBATO DE POTASIO	PCL	5%PCL en ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1269	± 0,0080^{d}	1,7409	± 0,0830^{e,f}
	PP-y-Ma	5%PP-y-MA en ALMIDÓN DE MAÍZ	0,0950	± 0,0039^{b,c}	1,3142	± 0,1228^{b}
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE MAÍZ	0,2520	± 0,0121^{f}	1,8052	± 0,0002^{g,h}
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1074	± 0,0084^{c}	1,7549	± 0,0305^{e,f,g}
	PCL	5%PCL en ALMIDÓN DE YUCA	0,1067	± 0,0239^{c}	1,1701	± 0,2183^{a}
	PP-y-Ma	%5 PP-y-MA en ALMIDÓN DE YUCA	0,0959	± 0,0106^{b}	1,7234	± 0,0942^{d,e}
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE YUCA	0,1680	± 0,0185^{d,e}	1,5349	± 0,0052^{c}
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE YUCA	0,1448	± 0,0146^{a}	1,8407	± 0,1244^{h,i}
CON SORBATO DE POTASIO	PCL	5%PCL en ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1285	± 0,0244^{d}	1,8911	± 0,0640^{i,j}
	PP-y-Ma	5% PP-y-MA en ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1000	± 0,0106^{bc}	1,3205	± 0,1383^{b}
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE MAÍZ	0,2625	± 0,0084^{f}	1,9065	± 0,0082^{j}
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE MAÍZ	0,1472	± 0,0194^{b,c}	1,7957	± 0,0240^{f,g,h}
	PCL	5%PCL en ALMIDÓN DE YUCA	0,1043	± 0,00567^{b,c}	1,1946	± 0,0262^{a}
	PP-y-Ma	5%PP-y-MA en ALMIDÓN DE YUCA	0,1018	± 0,0164^{c}	1,7656	± 0,1555^{e,f,g}
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE YUCA	0,1405	± 0,0221^{d,e}	1,6678	± 0,0412^{d}
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE YUCA	0,1538	± 0,0133^{e}	1,9064	± 0,1002^{j}

a - j: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

La solubilidad en agua y adsorción de agua para las películas bicapa de PP-y-Ma con 5% PP-y-MA en almidón de maíz y PP-y-Ma con 5% PP-y-MA en almidón de yuca fueron relativamente inferiores comparados con las demás películas bicapa (con y sin contenido de sorbato de potasio). Este resultado es coherente por la nula

solubilidad y mínima adsorción de agua que tiene el polipropileno, como se puede evidenciar en la **Tabla 6**. En general, las películas bicapa tuvieron una menor solubilidad en agua y absorción de agua comparados con las películas de control. Donde se demuestra que mediante una segunda compresión almidón/poliésteres se mejora considerablemente las propiedades de solubilidad y absorción.

3.6 Contenido de humedad (Xp)

En la **Tabla 8 y 9** se muestran los valores de contenido de humedad de las películas de control y bicapas acondicionados a 25 °C y 53% de humedad relativa durante 2 semanas de almacenamiento. En el momento inicial, el contenido de humedad de las películas es mayor debido a la absorción de agua durante la etapa de almacenamiento (humedad de equilibrio 53% HR).

TABLA 8. *Valores medios y desviación estándar del contenido de humedad (g de agua / g film seco) de las diferentes películas de control almacenadas a 25 °C y 53% de humedad relativa.*

FORMULACIÓN (MONOCAPA)	X_w			
	INICIAL		FINAL	
TPS DEMAÍZ	0.0622	± 0.0035^{h,1}	0.0150	± 0.00221^{j,k,2}
TPS DE YUCA	0.0846	± 0.0007^{i,j,1}	0.0112	± 0.00011^{g,h,2}
PCL	0.0019	± 0.0010^{a,1}	0.0010	± 0.0001^{a,2}
PP-y-MA	0.0016	± 0.0006^{a,1}	0.0013	± 0.0003^{a,2}
PLA (Amorfo)	0.0035	± 0.0011^{a,1}	0.0017	± 0.0013^{b,1}
PLA (Semicristalino)	0.0024	± 0.0008^{a,1}	0.0014	± 0.0015^{a,2}
5%PCL en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0847	± 0.0016^{i,j,1}	0.0145	± 0.0033^{j,2}
5%PP-y-MA en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0847	± 0.0004^{i,j,1}	0.0202	± 0.0006^{d,e,f,2}
5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0838	± 0.0050^{i,j,1}	0.0089	± 0.0011^{e,f,2}
5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0830	± 0.0014^{i,1}	0.0251	± 0.0016^{m,2}
5%PCL en ALMIDÓN DE YUCA	0.0893	± 0.0016^{l,1}	0.0138	± 0.0005^{i,j,2}
5%PP-y-MA en ALMIDÓN DE YUCA	0.0830	± 0.0002^{i,1}	0.0093	± 0.0004^{f,g,2}
5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE YUCA	0.0860	± 0.0020^{i,j,k,1}	0.0155	± 0.0011^{j,k,2}
5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE YUCA	0.0873	± 0.0013^{j,k,1}	0.0097	± 0.0005^{f,g,2}

a - m: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).
1 - 2: Diferentes superíndices dentro de la misma línea indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

Se observa que las monocapas de 5% PCL en almidón de yuca y 5% PCL en almidón de maíz muestran valores de humedad superiores comparados con las capas de los almidones termoplásticos (TPS). Este mismo resultado se ve reflejado en cada una de las asociaciones de los almidones con el 5% de cada poliéster,

demostrando que esta incorporación no modifica el carácter hidrófilico del almidón. Contrario a lo descrito por Ortega-Toro. Morey. Talens. & Chiralt. 2015; Muller. González-Martínez. & Chiralt. 2017, Esto se debe a que a bajos porcentajes de incorporación de otros polímeros tienen un efecto de plastificación de la matriz de almidón. Al haber mayor movilidad es más fácil que moléculas de agua se incorporen a la matriz. Si la cantidad de poliéster aumenta, entonces sí deberá disminuir la afinidad con respecto al agua. De esta forma, se afirma que la mezcla de almidón con otros polímeros más hidrófobos es una estrategia para mejorar las propiedades de las películas de almidón. Además, se evidencia que las formulaciones con almidón de yuca presentan mayor contenido de humedad comparado con las formulaciones con almidón de maíz, demostrando que este almidón tiene más sensibilidad al agua. También se deduce que 1 semana es un periodo insuficiente para alcanzar el estado de equilibrio con el ambiente (53% HR), ya que el contenido de humedad a tiempo final es inferior al inicial.

***TABLA 9**. Valores medios y desviación estándar del contenido de humedad (g de agua / g film seco) de las diferentes películas bicapa almacenadas a 25 °C y 53% de humedad relativa.*

	FORMULACIÓN (BICAPA)		**X_w**			
			INICIAL		**FINAL**	
SIN SORBATO DE POTASIO	PCL	5%PCL en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0548	± 0.0026^{d,e,fg,1}	0.0099	± 0.0064^{f,g,h,2}
	PP-y-Ma	5%PP-y-MA en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0558	± 0.0017^{e,f,g,1}	0.0084	± 0.0012^{l,2}
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0567	± 0.0021^{f,g,1}	0.0104	± 0.0004^{f,g,h,2}
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0560	± 0.0012^{e,f,g,1}	0.0099	± 0.0015^{f,g,h,2}
	PCL	5%PCL en ALMIDÓN DE YUCA	0.0569	± 0.0009^{f,g,1}	0.0065	± 0.0014^{c,d,2}
	PP-y-Ma	%5 PP-y-MA en ALMIDÓN DE YUCA	0.0577	± 0.0022^{f,g,1}	0.0067	± 0.0009^{c,d,2}
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE YUCA	0.0529	± 0.0005^{d,e,1}	0.0054	± 0.0003^{b,c,2}
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE YUCA	0.0536	± 0.0017^{c,1}	0.0102	± 0.0003^{f,g,h,2}
CON SORBATO DE POTASIO	PCL	5%PCL en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0585	± 0.0024^{g,h,1}	0.0145	± 0.0004^{j,2}
	PP-y-Ma	5% PP-y-MA en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0445	± 0.0025^{b,c,1}	0.0169	± 0.0005^{k,2}
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0457	± 0.0009^{c,1}	0.0056	± 0.00073^{b,c,2}
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE MAÍZ	0.0526	± 0.0061^{d,e,1}	0.0205	± 0.0024^{l,2}
	PCL	5%PCL en ALMIDÓN DE YUCA	0.0583	± 0.0016^{g,1}	0.0138	± 0.0003^{i,j,2}
	PP-y-Ma	5%PP-y-MA en ALMIDÓN DE YUCA	0.0544	± 0.0036^{d,e,f,1}	0.0091	± 0.0005^{f,g,2}
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDÓN DE YUCA	0.0413	± 0.0047^{d,1}	0.0069	± 0.0033^{c,d,e,2}
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDÓN DE YUCA	0.0466	±0.0009^{b,1}	0.0119	± 0.0008^{h,i,2}

a - l: Diferentes superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).
1 - 2: Diferentes superíndices dentro de la misma línea indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

El contenido de humedad inicial para las películas bicapa de PCL con 5% PCL en ALMIDÓN MAÍZ; PCL con 5% PCL en ALMIDÓN YUCA e incorporación de sorbato de potasio en su interfase tras 2 semanas de acondicionamiento son superiores a los comparados con las películas bicapa de PCL con 5%PCL en almidón de maíz; PCL con 5%PCL en almidón de yuca sin esta agregación. Este resultado es satisfactorio teniendo en cuenta que las películas bicapa han sido humedecidas con 1 g de disolución de sorbato de potasio. La cantidad de solución incorporada no se evapora durante el segundo prensado, ya que se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C. Contrario a este resultado, los valores de humedad para las películas bicapa de PLA (amorfo) con 5%PLA (amorfo) en almidón de maíz; PLA (amorfo) con 5%PLA (amorfo) en almidón de yuca e incorporación de sorbato de potasio son inferiores comparados con las películas bicapa de PLA (amorfo) con 5% PLA (amorfo) en almidón de maíz; PLA (amorfo) con 5% PLA (amorfo) en almidón de yuca sin esta incorporación. Este resultado puede atribuirse a la evaporación de la disolución de sorbato de potasio en la interfase de la matriz polimérica durante la segunda compresión, la cual se empleó temperaturas de 110 - 115 °C. Cabe resaltar, que la hidratación de la capa del almidón con la disolución de sorbato de potasio favorece su extensibilidad y así se logra una mayor interacción entre las capas durante la segunda compresión. Como se puede evidenciar en las micrografías **H** y **I**, la separación de las capas disminuye con la adición de la disolución aunque se logre evaporar. Este mismo comportamiento se refleja en las películas bicapa de PLA (semicristalino) con 5% PLA (semicristalino) en almidón de maíz; PLA (semicristalino) con 5%PLA (semicristalino) en almidón de yuca; PP-y-Ma con 5%PP-y-Ma en almidón de maíz; PP-y-Ma con 5% PP-y-Ma en almidón de yuca, con y sin la incorporación de sorbato de potasio donde las temperaturas sobrepasan el punto de ebullición del agua. Sin embargo, los valores de humedad de equilibrio de las películas bicapa tras 2 semanas de acondicionamiento son menores, mostrando una diminución al contenido de humedad comparado con las películas de control.

3.7 Pruebas de biodegradación

En esta prueba se estudió la producción de CO_2 por biodegradación aeróbica en un tiempo mínimo de 45 días en compost bajo unas condiciones controladas de temperatura de 25ºC, pH de 9.39 y un porcentaje de humedad del 56%. Se

emplearon como control negativo PELD (polipropileno de baja densidad) y control positivo PHB (polihidroxibutirato).

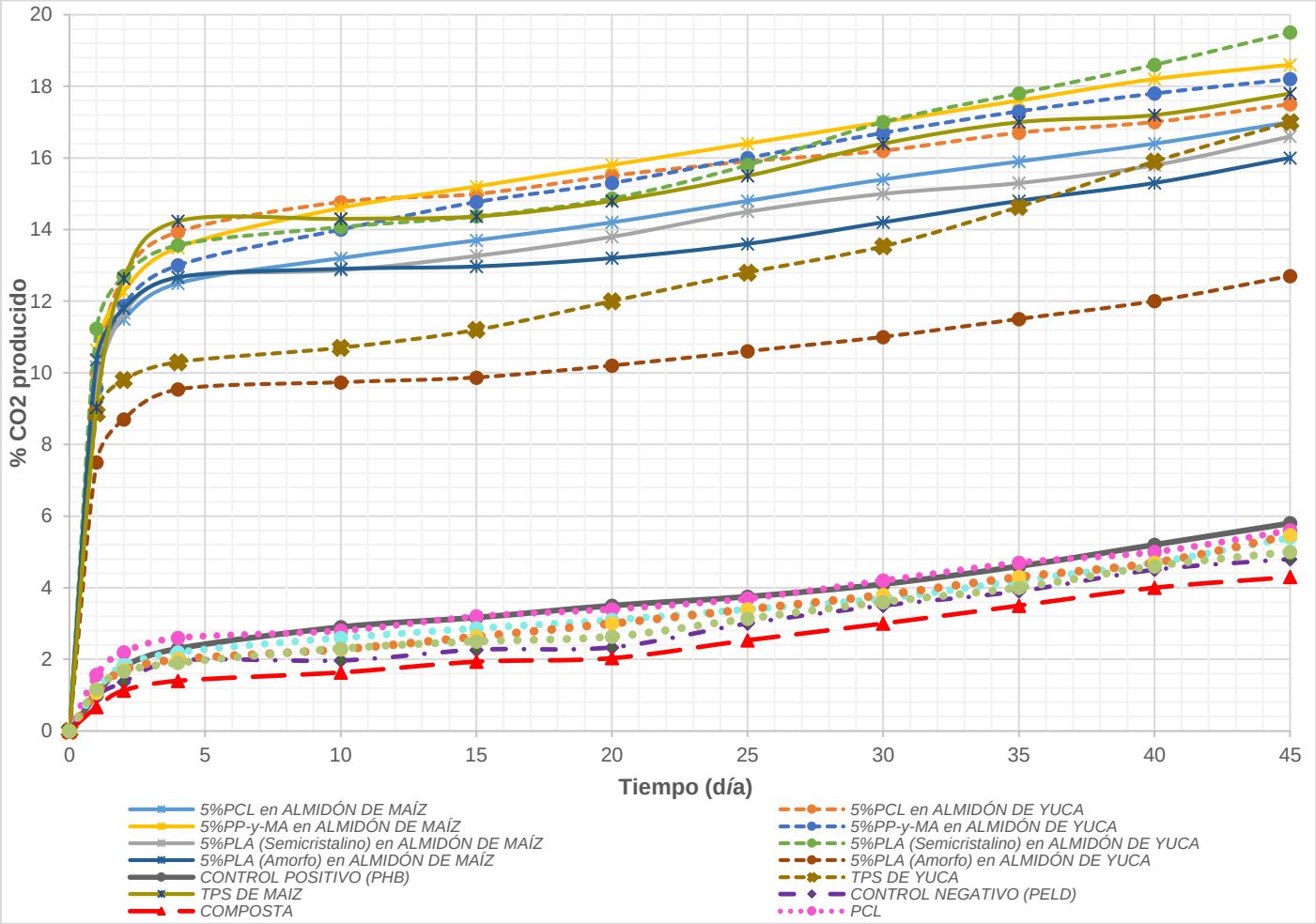


Figura 16. *Porcentaje de CO_2 producido de* las películas *monocapa.*

En la **Figura 16**, se observa que la presencia del 5% de cada uno de los poliésteres y poliolefina que son incorporados en la matriz polimérica del TPS MAÍZ y YUCA aumenta el porcentaje de producción de CO_2, ya que comparados con los resultados obtenidos para estos polímeros puros (PCL, PP-y-Ma, PLA (amorfo) y PLA (semicristalino)) mostraron una mayor tasa de producción de CO_2. Además, se logró una pérdida de peso del 100% para las películas monocapas de TPS de maíz y yuca; 5%PCL en almidón de maíz y yuca; 5%PLA (Amorfo) en almidón de maíz y yuca y 5%PLA (Semicristalino) en almidón de maíz y yuca, para las monocapas de 5%PP-y-MA en almidón de maíz y yuca se obtuvo una pérdida de peso del 98 y 95%, estos valores podrían atribuirse a una barrera física ofrecida por la película de los polímeros presentes, que limita la disponibilidad y / o la distribución de carbono y otros nutrientes para las funciones básicas de los microorganismos. Pero también demuestra que la presencia del almidón de maíz y yuca pareciera mejorar la

biodegradación en el compost en comparación con los polímeros puros, lo que se atribuye a la alta concentración de azucares solubles contenidos en estos almidones, así conseguir una degradación completa del material y la fracción de poliésteres y poliolefina por parte de los microrganismos de una manera más eficiente (Emadian, Onay & Demirel, 2017). El porcentaje de producción de CO_2 producido por la película de PELD (control negativo), coincidió con la producción del medio de compost, esto demuestra una insignificante degradación por parte de la película del control negativo. También, la producción de CO_2 para las películas monocapa de poliésteres y poliolefina no muestra diferencias comparada al control positivo (PHB).

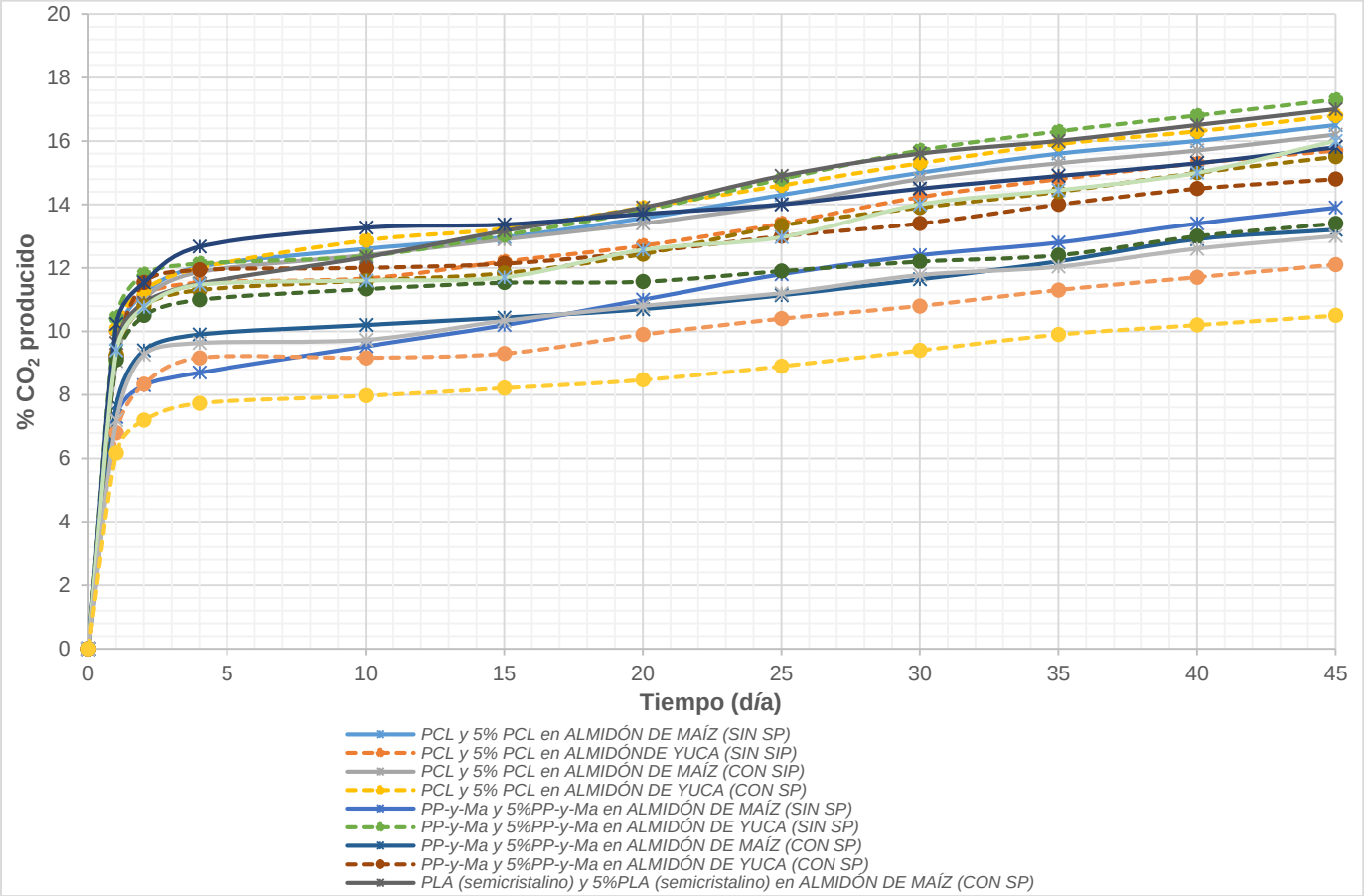


***Figura 17**. Porcentaje de CO_2 producido de* las películas *bicapa.*

En la **Figura 17**, se puede observar de manera continua el porcentaje de producción de CO_2 para las películas bicapa. En general, las películas bicapa no presentaron cambios significativos comparados con las películas de control lo cual está asociado solo al consumo de la cara del TPS (maíz y yuca) con la incorporación del 5% de los diferentes polímeros. Además, dicha degradación genero una disminución en el porcentaje de pérdida de peso como se puede observar en la **Tabla 10**. Una posible explicación del comportamiento observado en la curvas obtenidas para las películas

monocapa y bicapa **(Fig. 16** y **17**) es que al comienzo de la prueba hay un gran aumento rápido en la población microbiana ya que los materiales como el almidón tienen alta disponibilidad para la asimilación microbiana, pero una vez que estos recursos se agotan y / o limitan, se observa un comportamiento lineal. Se debe considerar que los microorganismos no solo usan carbono para generar energía sino también para reproducirse (Mahendraker, & Viraraghavan, 1995).

***TABLA 10**. Valores de porcentaje de pérdida de peso (g de film inicial - g de film final seco) de las diferentes películas bicapa.*

	FORMULACIÓN (BICAPA)		**PERDIDA DE PESO (%)**
SIN SORBATO DE POTASIO	PCL	5%PCL en ALMIDON DE MAIZ	61
	PP-y-Ma	5%PP-y-MA en ALMIDON DE MAIZ	66
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDON DE MAIZ	64
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDON DE MAIZ	72
	PCL	5%PCL en ALMIDON DE YUCA	56
	PP-y-Ma	%5 PP-y-MA en ALMIDON DE YUCA	70
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDON DE YUCA	50
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDON DE YUCA	55
CON SORBATO DE POTASIO	PCL	5%PCL en ALMIDON DE MAIZ	60
	PP-y-Ma	5% PP-y-MA en ALMIDON DE MAIZ	44
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDON DE MAIZ	51
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDON DE MAIZ	56
	PCL	5%PCL en ALMIDON DE YUCA	82
	PP-y-Ma	5%PP-y-MA en ALMIDON DE YUCA	59
	PLA (Amorfo)	5%PLA (Amorfo) en ALMIDON DE YUCA	43
	PLA (Semicristalino)	5%PLA (Semicristalino) en ALMIDON DE YUCA	54

4. CONCLUSIONES

Se pudo obtener exitosamente películas bicapa de almidón termoplástico a base de maíz y de yuca, los 4 biopolímeros de interés para esta práctica y con la incorporación de sorbato de potasio como agente de interfase.

Con las películas bicapa, se mejoró las propiedades de barrera tanto de la tasa de transición de vapor de agua a comparación de las monocapas de los polímeros puros, como también, de los almidones termoplásticos puros.

La incorporación de sorbato de potasio, promovió una mejor adhesión entre las películas, donde se reflejó contundentemente en las pruebas de FT-IR y la prueba de SEM.

Se evaluó y se confirmó de manera eficaz la biodegradabilidad de los biopolímeros de interés, encontrando grandes aplicaciones en la industria de alimentos, farmacéutica y hasta en el área agrícola.

El TPS que produjo mejores formulaciones entre las películas bicapas fue el almidón de maíz, reflejando los mejores resultados en las pruebas.

5. RECOMENDACIONES

Esta parte del documento, quiero tomarla para brindar pautas, consejos y recomendaciones a todas esas personas que quieren tomar esta línea de los biopolímeros y de esta manera, aplicarlas a funciones útiles en nuestra actualidad.

Para comenzar, me gustaría hablar primero de las monocapas como TPS y como las formulaciones con polímeros. El almidón de yuca y el almidón de maíz tienen buenas propiedades para realizar esta práctica, lo que en verdad influye de manera significativa es el porcentaje de glicerol. La mejor formulación que nos funciono fue incorporando glicerol al 30%, este brinda mayor plastificación y compactación al material. Por otro lado, en las formulaciones con los polímeros, tome 5% de cada polímero, ya que en este porcentaje se asegura una gran homogenización en las matrices poliméricas, brindando mejores propiedades a las películas.

Otro punto muy importante, son los puntos de fusión al momento de hacer las películas en la máquina de moldeo por compresión. Teóricamente cada polímero tiene un punto de fusión, pero al ser combinadas con el TPS estas cambian un poco, de esta forma con un poco de teoría, ensayo y error pude obtener los puntos de fusión específicos para cada material, algunos de estos los puedes encontrar en la **(Tabla 2).**

También en primera instancia al momento de hacer las bicapas, era muy importante perfeccionar la forma de incorporación del sorbato de potasio entre las películas. Así mismo, probé algunos Sprays pero el que mejor me funciono fue el que nos daba gotas más pequeñas como de roció, donde la distribución de roció por toda la película debía ser muy bien hecha.

Quiero resaltar también el tema de la seguridad industrial, que el uso de overol, el uso de guantes como otros elementos de seguridad son de vital importancia, ya que estas son las herramientas que evitaron muchos accidentes en mi proceso utilizando maquinas a altas temperaturas, manipulando equipos de alta precisión y como también protegerme de peligros que me rodeaban en el entorno de un laboratorio o de una planta.

Por último, para mí fue muy importante conocer que todo este proceso me enseñó que los resultados esperados no son exitosos todas las veces, que los errores existen, que muchas veces no se pueden encontrar las herramientas adecuadas para algunos procesos, que este proceso es difícil pero a pesar de todas las circunstancias, hay que tener la determinación, como la voluntad de encontrar los por qué de cada error o resultado extraño que se presenten, y volverlo a intentar para obtener los mejores resultados, ya que esta es nuestra profesión y nuestro trabajo es encontrar soluciones con las herramientas que tengamos a la mano.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alix, S., Mahieu, A., Terrie, C., Soulestin, J., Gerault, E., Feuilloley, M.G.J., Gattin, R., Edon,V., Ait-Younes, T. & Leblanc, N. (2013). Active pseudo-multilayered films frompolycaprolactone and starch based matrix for food-packaging applications. *European Polymer Journal,* 49, 1234 – 1242.

ASTM, D523. (1999). Standard test method for specular gloss. Standard designation: D523. In ASTM, annual book of ASTM, 06.01. Philadelphia: ASTM. Recuperado el 9 de Julio de 2017

ASTM, D882. (2001). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Standard: D882. Annual book of American standard testing methods, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 162-170. Recuperado el 9 de Julio de 2017

ASTM, E96-95. (1995). Standard test methods for water vapor transmission of materials. Standards designations: E96-95. In *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. Recuperado el 9 de Julio de 2017

Avella, M., Errico, M., Laurienzo, P., Martuscelli, E., Raimo, M., & Rimedio, R. (2000). Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites. Polymer, 41(10), 3875-3881. Recuperado el 15 de Junio de 2017

Averous, L. (2000). Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. Polymer, 41(11), 4157-4167. Recuperado el 15 de Junio de 2017

Ayranci, E., & Tunc, S. (2003). A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. Food Chemistry, 80(3), 423-431. Recuperado el 15 de Junio de 2017

Bastioli, C. (2001). Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials. Starch - Stärke, 53(8), 351–355. Recuperado el 14 de Junio de 2017

Cai, J., Xiong, Z., Zhou, M., Tan, J., Zeng, F., M., . . . Xiong, H. (2014). Thermal properties and crystallization behavior of thermoplastic starch/poly(ε-caprolactone) composites. Carbohydrate Polymers, 102, 746-754. doi:10.1016/j.carbpol.2013.10.095

Cian, R.E., Salgado, P.R., Drago, S.R., González, R.J. & Mauri, A.N. (2014). Development of naturally activated edible films with antioxidant properties prepared from red seaweedPorphyra columbina biopolymers. *Food Chemistry*, 146, 6 – 14.

Contreras, J., Medina, D., & Lopez, F. (2016). Síntesis y polimerización de bis-macromonómeros de poli(ε-caprolactona). Avances En Química.

CRAWFORD, R. (2002). Plastic Engineering (3rd ed.). Oxford: Pergamon Press.

Fabra, M.J., Busolo, M.A., Lopez-Rubio, A. & Lagaron, J.M. (2013). Nanostructured biolayers in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 31, 79 – 87.

Fang, J.M., Fowler, P.A., Escrig, C., Gonzalez, R., Costa, J.A. & Chamudis, L. (2005). Development of biodegradable laminate films derived from naturally occurring carbohydrate polymers. *Carbohydrate Polymers*, 60, 39 – 42.

Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A. A. (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. Industrial Crops and Products, 33(1), 229-235. Recuperado el 14 de Junio de 2017

Gómez-Guillén, M.C., Ihl, M., Bifani, V., Silva, A. & Montero, P. (2007). Edible films made from tuna-fish gelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (Ugni molinae Turcz). *Food Hydrocolloids*, 21 (7), 1133 – 1143.

Jiménez, A., Fabra, M.J., Talens, P. & Chiralt, A. (2012). Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food Bioprocessing Technology*, 5, 2058 – 2076.

Mathew, A. P., Oksman, K., & Sain, M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). Journal of Applied Polymer Science, 97(5), 2014-2025. Recuperado el 25 de Septiembre de 2017

Matzinos, P., Tserki, V., Kontoyiannis, A., & Panayiotou, C. (2002). Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. Polymer Degradation and Stability, 77(1), 17-24. Recuperado el 15 de Junio de 2017

Meneses, J., Corales, C., & Valencia, M. (2007). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLÍMERO BIODEGRADABLE A PARTIR DEL ALMIDÓN DE YUCA. Revista EIA.

Mensitieri, G., Di Maio, E., Buonocuore, G.G., Nedi, I., Oliviero, M., Sansone, L. & Iannace,S. (2011). Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources. *Trends in Food Science and Technology*, 22, 72 – 80.

Morey, I. (2016). FILMS BICAPA DE ALMIDÓN – POLICAPROLACTONA CON POTENCIAL EFECTO BIOACTIVO OBTENIDOS MEDIANTE MOLDEO POR COMPRESIÓN. Universidad Politécnica De Valencia.

Müller et al., (2012) C.M.O. Müller, A.T.N. Pires, F. Yamashita Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing Journal of the Brazilian Chemical Society, 23 (3), pp. 426-434

Muller, J., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2017). Poly (lactic) acid (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding. European Polymer Journal, 95, 56-70. Recuperado el 13 de Julio de 2017

Muller, J., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2017). Poly(lactic) acid (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding. European Polymer Journal, 95, 56-70. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.07.019

Muller, J., Quesada, A. C., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2017). Antimicrobial properties and release of cinnamaldehyde in bilayer films based on polylactic acid (PLA) and starch. European Polymer Journal, 96, 316-325. Recuperado el 3 de Julio de 2017

Ortega-Toro, R., Morey, I., Talens, P., & Chiralt, A. (2015). Active bilayer films of thermoplastic starch and polycaprolactone obtained by compression molding. Carbohydrate Polymers, 127, 282-290. Recuperado el 15 de Junio de 2017

Salán. M. (2005). Tecnología de proceso y transformación de materiales. Barcelona: UPC.

Takala, P.N., Salmieri, S., Boumail, A., Khan, R.A., Dang, K., Chauve, G., Bouchard, J. &Lacroix, M. (2013). Antimicrobial effect and physicochemical properties of bioactive trilayer polycaprolactone/methylcellulose-based films on the growth of foodborne pathogens and total microbiota in fresh broccoli. *Journal of Food Engineering*, 116, 648-655.

Valencia Sullca, C., Vargas, M., Atarés, L., & Chiralt, A. (2017). Thermoplastic cassava starch-chitosan bilayer films containing essential oils. Instituto de Ingeniería

de Alimentos para el Desarrollo, Universitat Politècnica de València, València, Spain. Recuperado el 5 de Julio de 2017

Wang, L., Shogren, R.L. & Carriere, C. (2000). Preparation and properties of thermoplastic starch-polyester laminate sheets by coextrusion. *Polymer Engineering and Science*, 40 (2), 499 – 506.

Young, R. J., & Lovell, P. A. (2000). Introduction to polymers. Cheltenham, R.U.: Stanley Thornes.