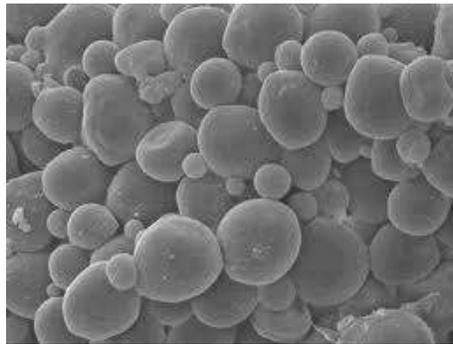


PROYECTO FINAL

Obtención y caracterización de mezclas poliestireno/almidón con elevada biodegradabilidad



Alumno: Martín Javier Berruezo

Carrera: Ingeniería en Materiales

**Lugar de Trabajo: Grupo de Materiales Compuestos de Matriz Polimérica
(INTEMA-Facultad de Ingeniería/UNMDP)**

Directora: Dra. Vera Alvarez

Co-director: Dr. Exequiel Rodríguez

Año 2011



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

ÍNDICE

Resumen.....	2
1-Introducción y objetivos.....	3
1-1-Introducción.....	3
<i>El almidón.....</i>	8
<i>El poliestireno.....</i>	11
<i>Mezclas poliestireno-almidón.....</i>	12
1-2-Objetivos.....	15
1-2-1-Objetivo general.....	15
1-2-2-Objetivos específicos.....	15
2-Procedimiento experimental.....	16
2-1-Materiales.....	16
2-2-Preparación del almidón termoplástico.....	17
2-3-Obtención de las mezclas PS-TPS.....	18
2-4-Characterización de las mezclas por TGA, SEM, DSC y FTIR.....	20
2-5-Determinación de las propiedades mecánicas.....	20
2-6-Determinación de la biodegradabilidad de las muestras.....	21
3-Resultados y discusión.....	23
3-1-Characterización de las mezclas por TGA, SEM, DSC y FTIR.....	23
3-1-1-TGA.....	23
3-1-2-FTIR.....	25
3-1-3-SEM.....	28
3-1-4-DSC.....	30
3-2-Determinación de las propiedades mecánicas.....	31
3-3--Determinación de la biodegradabilidad de las muestras.....	36
4-Conclusiones.....	46
5-Trabajos futuros.....	47
6-Dificultades encontradas.....	48
Agradecimientos.....	49
Referencias.....	50
Anexo.....	53

RESUMEN

Este proyecto se originó como una posible respuesta a la polución creciente producida por los plásticos difícilmente biodegradables derivados del petróleo. El uso de polímeros capaces de degradarse por la acción de microorganismos y/o enzimas sin producir efectos nocivos, es una estrategia que ha introducido un nuevo concepto en la gestión de residuos. Estos nuevos polímeros se emplean principalmente como envases de alimentos; sin embargo, la mayoría de ellos no tienen las propiedades adecuadas para estas aplicaciones; por ello una posible solución es preparar mezclas de un polímero tradicional (en este caso poliestireno) y otro biodegradable (en este caso almidón de casava) para obtener mezclas de poliestireno/almidón con buenas propiedades mecánicas y alta biodegradabilidad. Se prepararon las mezclas a partir de poliestireno (PS) y almidón termoplástico (TPS) en diferentes proporciones, desde 90:10 hasta 50:50 (m:m). Las mismas se caracterizaron por microscopía SEM (morfología y compatibilidad); termogravimetría (TGA), para determinar las temperaturas de degradación y cantidad de cada componente; FTIR (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier), para verificar la presencia de los componentes en la mezcla; y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para precisar las temperaturas de transición características. Se determinaron las propiedades en tracción (resistencia, módulo, elongación a la rotura y tenacidad) y se correlacionaron con la cantidad de almidón de la mezcla. Para investigar la biodegradabilidad se cortaron muestras y se enterraron; las mismas se extrajeron a tiempos predeterminados, se determinó la pérdida de masa y la absorción de agua y se correlacionó con la cantidad de almidón de la mezcla. Asimismo, se siguió la degradación por TGA para determinar la pérdida de cada componente. Los resultados obtenidos por SEM mostraron una buena dispersión del almidón en la mezcla, y se pudo comprobar por el ensayo de TGA que la composición de las muestras se aproximó a las formulaciones deseadas. La presencia de los componentes fue confirmada por el análisis de FTIR, y se pudieron determinar las temperaturas características por el ensayo de DSC. Los ensayos de tracción revelaron una disminución considerable en las propiedades mecánicas de las mezclas PS-TPS respecto del PS puro. En los ensayos de biodegradabilidad los resultados mostraron que cuanto mayor es la proporción de TPS en la mezcla, mayores son los valores de pérdida de masa, lo que también fue confirmado por los análisis de TGA realizados en muestras degradadas extraídas de los ensayos en la tierra.

1-INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1-1-Introducción

El desarrollo de los polímeros convencionales derivados de fuentes fósiles ha tenido lugar desde las primeras décadas del siglo XX, y debido a su utilidad, el crecimiento de la industria del plástico ha sido muy elevado, generando un consumo masivo del mismo en infinidad de artículos^[1]. Así, el consumo mundial de materiales plásticos ha pasado de los 50 millones de toneladas en 1976 hasta los 260 millones de toneladas en el año 2007^[2]. Por tener buena resistencia a las agresiones del medio, por ser livianos y de bajo costo, han desplazado a materiales como la madera y el vidrio en una gran cantidad de aplicaciones que incluyen la industria de la construcción, la alimenticia, la farmacéutica y la del transporte. Del total del consumo mundial de plástico, alrededor del 30% se usa en material de empaque, es decir, en material de rápido desecho que tiene una corta vida útil y que si es recogido va a parar en su mayor parte a los rellenos sanitarios para permanecer allí por más de 100 años^[1]. Cuando se desechan productos como bolsas y botellas, en muchos casos es imposible recogerlos, y así obstruyen alcantarillas y drenajes, y contaminan calles, playas y paisajes, produciendo además un impacto muy costoso sobre la gestión de residuos. Por ello, la producción de polímeros se ha convertido en un problema de dimensiones considerables, tanto por su tardío proceso de degradación como por ser fabricados a partir de fuentes no renovables de energía^[3]. Del total del petróleo extraído en el mundo, alrededor de un 5% se destina a la industria del plástico. Dicho mineral fósil experimenta en la actualidad un crecimiento continuo en su precio y las proyecciones afirman que las reservas conocidas se agotarán en menos de 50 años si el ritmo de consumo sigue como el actual^[1]. De los materiales plásticos residuales se estima que se recupera o recicla menos del 15%. Los plásticos contenidos en los residuos sólidos urbanos (RSU) son mayoritariamente polietileno (PE) y polipropileno (PP) (alrededor del 60%) y en menor proporción están el poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), poliestireno-butadieno (PS-BD), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), etc^[4]. Sin embargo, es importante reconocer los aspectos positivos de la industria del plástico en la vida diaria, sin dejar de considerar su impacto ambiental. Hay amplios sectores que requieren forzosamente de una alta durabilidad del plástico, garantizando incluso su no-degradación; de esta manera, en algunas tareas, fomentar

una rápida degradación podría poner en riesgo la vida humana, por ejemplo, en las instalaciones eléctricas^[3]. Por esta razón, lo ideal es procurar los mejores procesos de disponibilidad adecuados a las características de cada polímero, asegurando un consumo sostenible^[5]. Por ello, el primer planteamiento es la reducción en origen, que puede abordarse con una disminución del peso del envase con la condición de mantener las propiedades demandadas. Existen otras alternativas presentes, tales como la valorización energética, el reciclado y la reutilización que contribuyen a la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero y del consumo de materias primas.

A pesar de ser los residuos plásticos materiales de alto valor por su composición y su origen derivado del petróleo, además de ser relativamente fáciles de recuperar y abundantes, no han sido objeto de una recolección selectiva y prácticamente la mayoría de lo que se recupera procede de plantas de tratamiento de residuos domésticos. Esta situación, de baja proporción de recuperación, se debe a varios motivos:

- El envase plástico no es retornable como las botellas de vidrio (por ejemplo, las experiencias de retornos con el plástico de PET llevadas a cabo en Alemania se han abandonado por su ineficacia y costo).
- Su baja densidad eleva el costo de transporte, haciendo imprescindible su trituración para el transporte a los centros de recuperación.
- La diversidad de materiales plásticos, de diferente composición, exige una separación por familias químicas antes de ser reciclado, complicando la recolección selectiva.

Así, la reutilización directa de los materiales plásticos está limitada actualmente al 1-2%, debido a los cada vez más elevados requerimientos de calidad de los productos. El plástico reciclado obtenido de los envases alimentarios y embalajes, con el que se obtiene una grana de buena calidad, no se puede volver a emplear en la fabricación de nuevos envases para alimentos por razones sanitarias, y debe usarse para otro tipo de aplicaciones. Además, gran parte del plástico presente en la basura doméstica es del tipo *film*, muy difícil de recuperar^[6].

Sin embargo, las dificultades de reutilización directa de estos residuos acrecientan el interés por su recuperación, debido a su creciente precio y uso y a los problemas de eliminación que presentan. Estos aspectos son más pronunciados precisamente en los plásticos no reutilizables (como los envases y envoltorios alimentarios)^[4].

La combustión es una idea interesante desde la perspectiva de recuperación de energía de los materiales plásticos, los cuales poseen un elevado poder calorífico (PE, 43 MJ/kg; PP, 44 MJ/kg; PS, 40 MJ/kg; PVC, 20 MJ/kg, etc.). Sin embargo, la

combustión debe estar sujeta a fuertes controles ambientales, para neutralizar el efecto contaminante de los residuos sólidos y los efluvios gaseosos (como cloruro de hidrógeno de la combustión del PVC)^[6].

El reciclado mecánico de plásticos proporciona materiales similares a los de origen, aunque se produce cierta pérdida de las propiedades físicas y mecánicas debido a la degradación de los materiales durante el procesado, que se puede corregir mediante la utilización de aditivos o polímeros vírgenes, entre otras opciones. En este aspecto debe tenerse en cuenta el gasto energético empleado en reprocesado, sumado a lo utilizado para el transporte y limpieza de los residuos, así como el gasto en los aditivos utilizados para obtener productos utilizables y duraderos^[7].

Otra estrategia para deshacerse de los residuos es el tratamiento biológico. Para incorporar los residuos a este sistema, éstos deben ser degradables en condiciones de compostaje^[7]. El continuo aumento de la polución y contaminación ambiental ha llevado al desarrollo de polímeros biodegradables que se emplean principalmente como envases de alimentos^[8]. El compostaje es un proceso biológico por el cual el material orgánico presente en los residuos es utilizado como fuente de alimentación por microorganismos. El proceso ocurre en presencia de aire y como producto se obtiene un material estable y uniforme muy beneficioso para casi cualquier tipo de suelo. Si en el proceso no hay suficiente oxígeno, ocurre una transformación anaerobia en la que la materia orgánica no se degrada completamente y se producen malos olores, por la liberación de gas metano, y demoras en la degradación. Además, la temperatura alcanzada durante el proceso anaerobio no alcanza para matar muchos microorganismos tóxicos para las plantas^[9].

Se define un polímero comogradable si mantiene su integridad física durante su vida útil y al terminar ésta y ser desechado comienza a cambiar químicamente por influencia de agentes ambientales, que lo transforman en sustancias simples o en componentes menores que eventualmente se asimilan al ambiente. Si esos agentes son entes biológicos (bacterias, hongos, etc) el polímero se denomina biodegradable^[10]. Al respecto, la definición de la norma ASTM D883-99 establece que un plástico degradable es "un plástico diseñado para sufrir un cambio significativo en su estructura química bajo ciertas condiciones ambientales, resultante en la pérdida de algunas de sus propiedades, las cuales pueden ser comprobadas por métodos estándar de verificación de los materiales plásticos y su aplicación en un período determinado de tiempo, el cual determina su clasificación". Los estándares comúnmente conocidos para el compostaje

de los plásticos son las normas ASTM D6400-04 y EN 13432 y están relacionados con el desempeño de los plásticos en la producción de compostaje comercial, no siendo pues estándares de biodegradación. De hecho, la norma EN 13432 dice que no es adecuada para residuos plásticos que puedan terminar en el ambiente por medios no controlados. Ambos estándares fueron desarrollados para polímeros hidro-biodegradables (Ej. poliésteres alifáticos –grasos- más almidón modificado) en los cuales el mecanismo que induce la biodegradación está basado en su reacción con el agua y determinan que para que un producto sea compostable, debe cumplir con los siguientes criterios^[11]:

1. Desintegración: la capacidad de fragmentarse en partículas no visibles después de cribado y permitir la bio-asimilación y el crecimiento microbiano;
2. Biodegradación inherente: la conversión del carbono en dióxido de carbono en niveles entre el 60% y el 90%, en el término de 180 días para los estándares ASTM D6400 y EN 13432 respectivamente;
3. Seguridad: que no haya evidencia de eco-toxicología en el compuesto final y que los suelos sean aptos para el desarrollo de las plantas;
4. Toxicidad: que las concentraciones de metales pesados sean inferiores al 50% de los valores permisibles en los suelos modificados.

Otra norma utilizada es la ASTM D6954-04 “Guía estándar para exponer y probar que los plásticos se degradan en el medio mediante una combinación de oxidación y biodegradación”, que se aplica en plásticos oxo-biodegradables, que son aquellos a los que se agrega aditivos de compuestos metálicos de Fe, Cu, Co o Ni (en un rango de 1 a 4%) que catalizan el proceso de degradación, facilitando la oxidación y rompiendo las cadenas poliméricas en pequeñas moléculas, las cuales se degradan por acción biológica^[12]. La segunda parte de la norma ASTM D6954-04 se dirige específicamente a comprobar la biodegradación, mediante métodos biométricos y midiendo la evolución de dióxido de carbono. A diferencia de las normas ASTM D6400 y EN 13432, no establece ningún requisito para que el carbono del plástico se convierta en CO₂ en 180 días porque si bien la escala de tiempo es crítica en un proceso de compostaje industrial, no lo es para la biodegradación en el medio natural^[13].

El principal requisito de los polímeros para que sean biodegradables es que contengan grupos lábiles en sus cadenas que puedan romperse fácilmente por acción de un agente externo de naturaleza física o química. Así, la mayoría tiene en sus cadenas poliméricas grupos funcionales hidrolizables estables: ésteres, anhídridos, amidas, oxidrilos, etc. La biodegradación comienza por la colonización de la superficie del polímero por microorganismos como bacterias y hongos, que segregan las enzimas que intervienen en el proceso^[14]. Las enzimas son proteínas de alto peso molecular que contienen grupos hidrofílicos; estos grupos reaccionan con las cadenas poliméricas a través de reacciones de hidrólisis u oxidación: mediante estas reacciones las cadenas son reducidas a fragmentos de bajo peso molecular que pueden ser digeridos por los microorganismos. La unión a la superficie del polímero depende de factores tales como la tensión superficial, porosidad y textura superficial. La biodegradación es un proceso relativamente rápido bajo las condiciones apropiadas de humedad, pH, temperatura y oxígeno disponible. Los polímeros compactos (p.e. polímeros sintéticos estereoregulares y con unidades repetitivas pequeñas) son menos biodegradables, puesto que las enzimas son menos accesibles a los grupos hidrolizables^[14]. Entre los polímeros naturales biodegradables se encuentra el almidón (que posee grupos oxidrilos), cuyos enlaces son atacados por las enzimas amilasas y las glucosidasas; la celulosa, la cual es atacada por las peroxidasas, secretadas por algunos hongos, y por endo y exoenzimas producidas por bacterias; y la quitina, de origen marino, que es degradada por la quitinasa. Entre los polímeros sintéticos biodegradables se destacan los poliésteres, como el ácido poliglicólico, el cual se degrada por simple hidrólisis en ambientes acuosos, y la policaprolactona, que es degradada por hongos^[14]. Algunos de estos polímeros han desarrollado un nivel de madurez que les permite ser competitivos; la brecha en precio que los separaba de las resinas comunes ha disminuido considerablemente, y materias primas como la caña de azúcar y el almidón son actualmente más económicas que el petróleo. La productividad y la competitividad tienden a aumentar en la perspectiva a largo plazo, y ya se evidencian las primeras aplicaciones concretas y masivas para estos polímeros. Aunque las cifras no son oficiales, se estima que el mercado actual de polímeros biodegradables está en alrededor de las 250000 toneladas al año^[15]. Se considera que aproximadamente el 10% de las áreas de aplicación que los polímeros tienen hoy en día puede ser cubierta con los polímeros biodegradables disponibles actualmente. Los focos de interés en cuanto a aplicaciones se centran en los sectores de empaque, agricultura y desechables. Sin

embargo, ya hay fabricantes de teléfonos celulares, computadoras, y dispositivos de audio y video que han reportado un progreso importante en su uso^[15].

El almidón

El almidón es el segundo carbohidrato más abundante en la naturaleza, después de la celulosa, y es sintetizado durante la fotosíntesis y almacenado en los amiloplastos de las células vegetales. El gránulo de almidón es parcialmente cristalino e insoluble en agua a temperatura ambiente, y tiene diferentes tamaños y formas dependiendo de la fuente biológica de donde provenga. La forma puede ser redonda, elíptica, ovalada, lenticular o poligonal. Los más pequeños corresponden a los de arroz y amaranto con diámetros de entre 1 y 5 μm . Los gránulos de almidón de papa y yuca presentan diámetros de entre 15 y 100 μm , en tanto que los de maíz varían entre 25 y 50 μm según la variedad de maíz. Los gránulos de almidón están formados por dos polímeros: amilosa y amilopectina, constituidos por unidades de glucosa. La amilosa (**figura 1**), generalmente el menor componente, presenta una estructura lineal, y forma muchos complejos insolubles con un gran número de moléculas, que generalmente se precipitan. La amilopectina (**figura 2**) es generalmente el mayor componente y es altamente ramificada. El almidón es el carbohidrato de mayor importancia desde el punto de vista alimenticio después de los azúcares como la glucosa^[16].

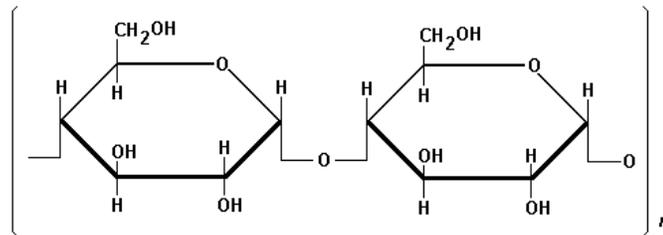


Figura 1. Estructura química de la amilosa.

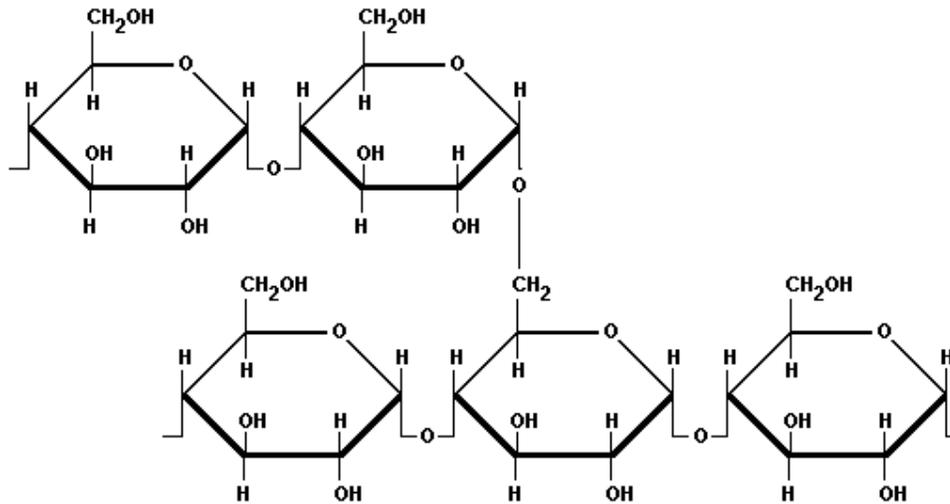


Figura 2. Estructura química de la amilopectina

Por la amplia gama de posibilidades que ofrecen los almidones en los productos alimenticios modernos, se han convertido desde hace varios años en objeto de investigación en el mundo. Los almidones se utilizan en la industria alimenticia para fabricar productos de panadería, postres, budines, rellenos de tortas, bizcochos, caramelos, gomas dulces, chicles, etc. También se usan a escala industrial en papelería, adhesivos, bioempaques, floculantes, hidrocoloides, gomas, dextrinas, etc. Los almidones nativos son aquellos que no han sufrido ninguna modificación y son extraídos de fuentes naturales. Los almidones de arveja, trigo, maíz, sorgo, cebada, amaranto, papa, yuca, batata y ñame son extraídos por dos vías (seca y húmeda). En general, el porcentaje de origen de las materias primas utilizadas en la producción de los almidones ha estado variando entre las provenientes de los cereales en un rango de 65-85% y las provenientes de las raíces y tubérculos entre 15% y 35%^[15].

Las investigaciones realizadas sobre plásticos biodegradables basados en almidón se iniciaron en 1970 y continúan actualmente en varios laboratorios del mundo. Las tecnologías que aún se siguen desarrollando están relacionadas con la incorporación del gránulo de almidón a las formulaciones de las películas fabricadas en procesos de compresión, extrusión, soplado y moldeado por inyección. El problema que han presentado las películas fabricadas con almidón es la sensibilidad a la humedad, la cual se ha reducido utilizando en las formulaciones polivinilalcohol (PVA), glicerina, sorbitol, bases nitrogenadas, etc. La plastificación del gránulo de almidón nativo se

obtiene por la disrupción estructural que resulta en una disminución de los cristales durante el proceso de mezclado y por la acción del plastificante, emergiendo un nuevo tipo de material conocido como almidón termoplástico (en inglés, termoplastic starch o TPS)^[17]. Se han desarrollado varios métodos para elaborar TPS. Su estabilidad y sus propiedades físicas dependen de la naturaleza de las zonas cristalinas y amorfas presentes en su estructura. La transformación del almidón granular está influenciada por las condiciones del proceso tales como la temperatura y el contenido de plastificante. El agua y el glicerol son los plastificantes más comúnmente usados. Durante los diferentes procesos de termoplastificación la influencia del agua y el glicerol en los gránulos del almidón es de gran importancia dada su acción como lubricante, lo cual facilita la movilidad de las cadenas poliméricas. Además, retardan la retrogradación (recristalización) de los productos termoplastificados. Los plastificantes no acuosos como glicerina, compuestos nitrogenados, polialcoholes, ácidos grasos, ácido cítrico y otros, disminuyen la absorción de agua en el TPS y contribuyen a mantener las propiedades mecánicas de esfuerzo y elongación, relativamente constantes dentro de los 25-30 días posteriores a su almacenamiento. Los diferentes procesos de retrogradación se deben principalmente a la absorción de agua al interior de la matriz termoplástica, lo cual permite el reacomodamiento de las cadenas poliméricas gracias a la presencia de grupos oxidrilo. La retrogradación afecta entonces las propiedades mecánicas, con el aumento de la resistencia y la disminución de la elongación. En el análisis del comportamiento durante la extrusión de varios almidones termoplásticos con baja hidratación se determinó que a medida que aumenta la concentración de agua más el plastificante la resistencia disminuye y la elongación aumenta. Además, se comprobó que el uso de lubricantes (aceites vegetales) en la producción de TPS ayuda a disminuir su degradación térmica y mejora las condiciones de procesamiento. Durante el almacenamiento del TPS el contenido de plastificante disminuye debido a la migración de éste desde la matriz a la superficie y el ambiente, afectando las propiedades mecánicas (la resistencia aumenta y la elongación disminuye). La permeabilidad a gases (O₂, CO₂ y H₂O) se ha estudiado según el tipo de plastificante usado. La permeabilidad aumenta a medida que la concentración del plastificante aumenta siendo mayor en compuestos hidrófilos que en hidrófobos^[17].

El poliestireno

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico amorfo económico, resistente y muy versátil, que se emplea en muchas aplicaciones; es un polímero vinílico producido generalmente por polimerización por radicales libres a partir del monómero estireno (figura 3).

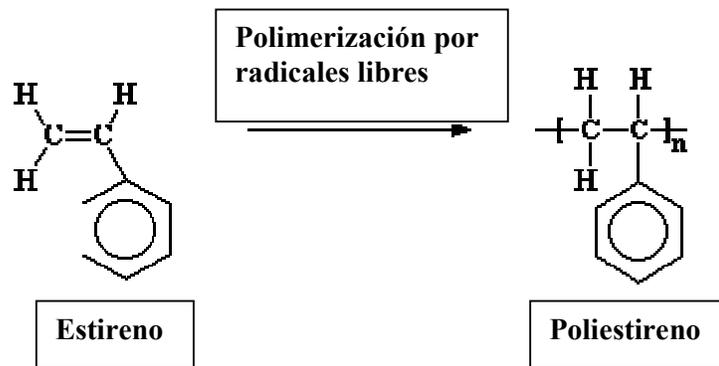


Figura 3. Obtención del poliestireno

Existen cuatro tipos principales, según sus características físicas: el poliestireno cristal, o poliestireno de uso general, que es transparente, rígido y quebradizo a temperatura ambiente; el poliestireno de alto impacto, resistente y opaco, que contiene dispersas partículas de un elastómero, comúnmente polibutadieno; el poliestireno expandido, que presenta muy baja densidad; y el poliestireno extruido, similar al expandido pero más denso e impermeable. Estos distintos tipos de PS determinan sus diferentes aplicaciones:

- El poliestireno de alto impacto se utiliza principalmente en la fabricación de objetos mediante moldeo por inyección. Algunos ejemplos: carcasas de televisores, impresoras, puertas e interiores de heladeras, máquinas de afeitar desechables, juguetes. Según las aplicaciones se le pueden añadir aditivos como por ejemplo sustancias ignífugas o colorantes.
- El poliestireno cristal se utiliza también en moldeo por inyección allí donde la transparencia y el bajo costo son importantes. Ejemplos: cajas de CD, perchas, cajas para huevos
- En Europa, la mayor aplicación del poliestireno es en la elaboración de envases desechables mediante extrusión-termoformado. En estos casos se suele utilizar una

mezcla de PS de alto impacto y de PS cristal, en proporción variable según se desee privilegiar la resistencia mecánica o la transparencia.

- La forma expandida (poliestireno expandido o EPS) se utiliza como aislante térmico y acústico y es ampliamente conocido bajo diversas marcas comerciales (Poliexpan, Telgopor, Emmedue, etc.). Por sus propiedades, también se emplea en diversos casos en la indumentaria deportiva; por ejemplo, por tener la propiedad de flotar en el agua, se usa en la fabricación de chalecos salvavidas y otros artículos para los deportes acuáticos; y por su baja densidad y sus propiedades amortiguadoras, se usa en la fabricación de cascos de ciclismo. Este material también se utiliza como aglutinante en ciertos explosivos como el RDX y en el Napalm (por ejemplo en el MK77).

- La forma extruida (poliestireno extruido o XPS) se emplea como aislamiento térmico en suelos, debido a su mayor resistencia mecánica, y también como alma en paneles de fachada, pero su uso más específico es el de aislante térmico en cubiertas invertidas, donde el aislamiento térmico se coloca encima del impermeabilizante, protegiéndolo de las inclemencias del tiempo y alargando su vida útil. Otra aplicación muy importante es en la producción de espumas rígidas, que no se deben confundir con el poliestireno expandido o EPS, ya que a diferencia de éste, el poliestireno extruido posee una estructura de celdas cerradas. Estas espumas de XPS se utilizan por ejemplo para las bandejas de carne de los supermercados, así como en la construcción^[18].

El poliestireno es el polímero más utilizado en embalajes pero sin embargo no se biodegrada fácilmente, pues para ello requeriría cambios en sus propiedades mecánicas y en su peso molecular, con lo que genera, al igual que otros polímeros, un problema para su disposición final^[19]. Además, con el aumento del precio del petróleo aumenta constantemente su costo.

Mezclas poliestireno/almidón

La mezcla de diferentes polímeros es un método muy utilizado para obtener productos con mejores propiedades. Sin embargo, los polímeros son rara vez miscibles entre sí, por lo que en el simple caso de una mezcla binaria, un componente es dispersado en el otro. El grado de adhesión entre la fase dispersa y la matriz depende de las interacciones moleculares entre los dos componentes y resulta crucial en el desempeño del producto. En la preparación de mezclas de polímeros se utilizan principalmente dos metodologías. La primera involucra la simple mezcla de los

componentes fundidos, por ejemplo por extrusión. La segunda metodología implica la polimerización *in situ* de un componente en presencia del otro. Aunque este proceso no es tan directo y económico como el primero, es utilizado con frecuencia para injertar químicamente un polímero en otro. Esto proporciona una fuerte adhesión a nivel molecular entre la fase dispersa y la matriz. A pesar de esta ventaja, el mezclado de los polímeros fundidos permanece como el camino preferido para obtener mezclas de polímeros principalmente por varias razones prácticas: bajo costo, disponibilidad del equipo para el mezclado y no necesitar de solventes orgánicos. Para lograr buena adhesión molecular entre las fases, se suelen emplear agentes de interfase (como compatibilizadores). La mezcla de almidón y polímeros sintéticos ha sido estudiada ya en 1973. El polímero más utilizado para ello ha sido el polietileno (PE). Las mezclas almidón-PE sin agregado de compatibilizadores muestran una interfase de separación debido a las diferencias en polaridad del almidón (hidrofilico) y el PE (hidrofóbico). Las propiedades mecánicas de estas mezclas decrecen al aumentar el contenido de almidón. El uso de compatibilizadores (por ejemplo anhídrido maleico-g-polietileno) produce un copolímero (polietileno-g-almidón) que mejora la dispersión del almidón y las propiedades mecánicas de la mezcla^[20].

La mezcla del almidón termoplástico con el poliestireno es uno de los medios que han sido promovidos para alcanzar la biodegradabilidad del poliestireno. Mezclar directamente el TPS en polvo con pellets de PS en solventes orgánicos como cloroformo es uno de los métodos que se han estudiado^[21]. Generalmente, las propiedades mecánicas de las mezclas polímero termoplástico/almidón son bajas debido a la incompatibilidad que surge de la naturaleza hidrofílica del almidón contraria a la naturaleza hidrofóbica de los polímeros termoplásticos, como se mencionó en el caso del PE. Como posible solución, se ha estudiado la copolimerización del polímero termoplástico con el almidón, y una técnica desarrollada en ese campo ha sido la síntesis de copolímeros de injerto de almidón de casava y monómero estireno por polimerización por radicales libres utilizando peróxido de benzoilo como iniciador en medio acuoso (Kiratitanavit, 2002)^[22]. El agregado de almidón al poliestireno puede contribuir a que los microorganismos consuman el polímero circundante (almidón), aumentando la porosidad y causando una severa reducción en las propiedades mecánicas de la matriz de poliestireno, haciendo que ésta pierda su integridad estructural, dividiéndose en partes más pequeñas, reduciéndose así el peso molecular (longitud de las cadenas) a un nivel en que eventualmente pueda ser metabolizado por

Obtención y caracterización de mezclas poliestireno/almidón con elevada biodegradabilidad

microorganismos^[21]. Así, aumentando la cantidad de almidón se mejoraría la degradabilidad pero se observaría una disminución de las propiedades mecánicas, siendo entonces una solución de compromiso la cantidad de almidón a utilizar. Esta cantidad máxima de almidón permitiría disminuir también el costo de los productos fabricados a partir de poliestireno.

1-2-Objetivos

1-2-1-Objetivo general

El objetivo general de este proyecto es obtener mezclas de poliestireno/almidón con buenas propiedades mecánicas para poder ser utilizadas en envases y con alta biodegradabilidad para su tratamiento post-consumo, así como disminuir el costo de los productos o envases actualmente fabricados a partir de poliestireno.

1-2-2-Objetivos específicos

- Obtener mezclas poliestireno/almidón.
- Estudiar la morfología y compatibilidad de las mezclas en función de la cantidad de cada componente, del plastificante utilizado y del proceso de obtención.
- Estudiar las propiedades mecánicas y térmicas de las mezclas obtenidas.
- Determinar la biodegradabilidad de los materiales finales.

2-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2-1-Materiales

Para preparar las mezclas PS-TPS fue utilizado almidón de casava (también llamada yuca o mandioca) y pellets de poliestireno cristal de denominación comercial INNOVA HF-555, cuyas propiedades (dadas por el fabricante) se muestran en la **tabla 1**^[23].

Como plastificante del almidón en el TPS se utilizaron agua destilada y glicerol ($\delta=1,26 \text{ g/cm}^3$, $T_{eb}=290^\circ\text{C}$).

Como solventes para el PS y el TPS se utilizaron acetato de etilo (fue el solvente más utilizado, $\delta=0,90 \text{ g/cm}^3$, $T_{eb}=77^\circ\text{C}$), tetrahidrofurano ($\delta=0,89 \text{ g/cm}^3$, $T_{eb}=65-67^\circ\text{C}$), cloroformo ($\delta=1,48 \text{ g/cm}^3$, $T_{eb}=61,2^\circ\text{C}$), diclorometano ($\delta=1,325 \text{ g/cm}^3$, $T_{eb}=40^\circ\text{C}$) y acetona ($\delta=0,791 \text{ g/cm}^3$, $T_{eb}=57^\circ\text{C}$).

Tabla 1. Propiedades del poliestireno cristal **INNOVA HF-555**.

Propiedades	ISO			ASTM		
	Norma	Unidades	Valores típicos	Norma	Unidades	Valores típicos
Reológicas						
Índice de fluidez-200°C, 5Kg (a)	1133	g/10 min	20	D-1238	g/10 min	20
Mecánicas						
Resistencia a la tracción (a la rotura) (a)	527	MPa	41	D-638	MPa	36
Elongación a la rotura (a)	527	%	1.5	D-638	%	1,4
Módulo elástico en tracción (a)	527	MPa	2957	D-638	MPa	3100
Dureza Rockwell (escala L/M) (b)	2039/2	-	M72	D-785	-	M72
Resistencia a la flexión (a)	178	MPa	78	D-790	MPa	53
Resistencia al impacto IZOD –Espesor 4 mm (a)	180/1A	kJ/m ²	1.74	-	-	-
Resistencia al impacto IZOD –Espesor 12.7 mm (a)	-	-	-	D-256	J/m	19
Resistencia al impacto IZOD –Espesor 3.2 mm (a)	-	-	-	D-256	J/m	19
Térmicas						
Temperatura de deflexión bajo Carga (1,8 MPa, 120°C/h) (a)	75	°C	73	D-648	°C	73
Punto Vicat (1Kg, 50°C/h) (a)	306	°C	92	D-1525	°C	89
Punto Vicat (5Kg, 50°C/h) (a)	306	°C	85	D-1525	°C	83
Punto Vicat (1Kg, 120°C/h) (a)	306	°C	90	D-1525	°C	90
Físicas						
Densidad (b)	1183	g/cm ³	1.05	D-792	g/cm ³	1,05
Absorción de humedad (b)	62	%	<0.1	D-570	%	<0,1
Contracción en el molde	-	-	-	D-955	%	0,4-0,8
Resist. a la llama – espesor= 1,6mm (b)	UL-94	clase	HB	-	-	-

(a) Propiedades medidas por lab. Petrobras Energía (b) Valores de bibliografía

2-2-Preparación del almidón termoplástico

Para la preparación del almidón termoplástico (TPS) se realizaron mezclas según las cantidades de almidón, agua y glicerina (obtenidas de bibliografía) que se detallan en la **tabla 2**.

Tabla 2. Composición de las mezclas utilizadas en la preparación de almidón termoplástico (porcentajes en peso).

Mezcla	Almidón (%)	Agua (%)	Glicerina (%)
TPS1	4,0	94,9	1,1
TPS2	4,7	93,9	1,4
TPS3	5,6	92,8	1,6
TPS4	6,7	87,4	5,9
TPS5	8,9	88,5	2,6
TPS6	15,9	79,4	4,7
TPS7	50,0	15,0	35

El procedimiento de preparación del TPS consistió en mezclar los componentes en un vaso de acero inoxidable durante 20-30 minutos, sobre una placa calefactora a 70-80°C (**figura 4**). Se utilizó agitación continua, primero con un buzo magnético, a aproximadamente 400 rpm, y luego, al aumentar la viscosidad al punto de no permitir el movimiento del buzo, se continuó con el mezclado en forma manual, con una varilla de vidrio, hasta que la mezcla se volviera traslúcida, lo que indica la plastificación del almidón. Para favorecer el mezclado, en primer lugar se procedía al agregado del almidón, la glicerina y aproximadamente 35 ml de agua destilada (excepto para el TPS7, para el que toda el agua destilada se agregó de una sola vez). Luego de transcurridos unos 10 minutos de agitación, era agregado el resto del agua. Una vez finalizado el mezclado, las suspensiones resultantes fueron coladas en placas de vidrio recubiertas internamente con papel de teflón (para facilitar el desprendimiento de las películas de TPS obtenidas) y secadas en una estufa a 35°C durante 48 horas. La mezcla elegida para preparar las muestras de PS-TPS fue el TPS4, ya que fue la que resultó más fácil de obtener, por las condiciones de viscosidad de la mezcla, que permitieron una adecuada agitación para producir rápidamente una mezcla homogénea y una plastificación completa del almidón.



Figura 4. Placa calefactora utilizada en la preparación del TPS y de las mezclas PS:TPS

2-3-Obtención de las mezclas PS-TPS

Se prepararon mezclas de PS-TPS en distintas proporciones, utilizando dos procedimientos diferentes, a saber:

Procedimiento 1: Disolución en solventes orgánicos y formación de películas finas ($\approx 0.2\text{mm}$ de espesor) por evaporación. Para ello, las películas de TPS obtenidas según lo explicado en **2-2** fueron cortadas en pequeños trozos (pellets) de alrededor de $2 \times 2\text{mm}$ que fueron disueltos en los solventes mencionados en **2-1**, utilizando cada solvente por separado, a una temperatura cercana a la de ebullición $T_{\text{ebullición}}$ sobre una placa calefactora durante 3-4 horas aproximadamente, con agitación continua. A continuación eran agregados los pellets de PS, finalizando el mezclado con la disolución de éstos (aproximadamente 10 min más). Luego las soluciones fueron coladas en placas de vidrio de donde se extrajeron las películas resultantes luego de la evaporación del solvente a temperatura ambiente (T_{amb}), ya que la elevada volatilidad de los solventes no hizo necesaria la utilización de la estufa.

Procedimiento2: Mezclado de pellets de TPS y PS a $T \approx 155^\circ\text{C}$ en un mezclador intensivo tipo Brabender (**figura 5**) y posterior moldeado por compresión en una prensa hidráulica (**figura 6**) durante 5 minutos para obtener láminas de aproximadamente 0.5 mm de espesor.



Figura 5. Mezclador tipo Brabender utilizado en el procedimiento 2.



Figura 6. Prensa hidráulica utilizada en el procedimiento 2.

Las muestras se nombran del siguiente modo: en primer lugar se indican los componentes, y en segundo lugar, entre paréntesis, la proporción correspondiente en que se encuentran en la mezcla (m:m); por ejemplo, PS:TPS (90:10) significa que la mezcla contiene 90 % de PS y 10% de TPS.

2-4- Caracterización de las mezclas por TGA, FTIR, SEM y DSC

2-4-1-TGA

Se realizaron ensayos de termogravimetría (TGA) en una máquina Shimadzu TGA-50 desde la temperatura ambiente hasta 600°C para determinar las temperaturas de degradación de cada componente, solo y en la mezcla.

2-4-2-FTIR

Se utilizó un equipo de FTIR (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier) Mattson Genesis II para determinar la presencia de los componentes en la mezcla.

2-4-3-SEM

Se caracterizaron las mezclas obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para analizar la morfología y el tamaño de las fases presentes. Se utilizó un equipo JEOL JSM-6460 LV.

2-4-4-DSC

Se realizaron corridas de DSC en un calorímetro Pyris DSC desde -60°C hasta 300°C a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno y se determinaron las temperaturas características.

2-5-Determinación de las propiedades mecánicas

Para la determinación de las propiedades mecánicas se realizaron ensayos de tracción en una máquina de ensayos universales INSTRON 4467 bajo la norma ASTM D-638, a temperatura ambiente, con una velocidad de travesa de 20 mm/min para las muestras de 100% TPS (por su elevada elongación a la rotura), y 1 mm/min para las demás. Para ello, se cortaron entre 2 y 4 probetas de cada mezcla PS-TPS, según la cantidad de mezcla disponible, de 0.2 - 0.5mm de espesor. En el caso de las muestras con 100% de TPS, dada la influencia de su contenido de humedad sobre sus propiedades mecánicas, se cortaron probetas para ensayarlas luego de exponerlas a diferentes grados de humedad relativa ambiente. Las dimensiones de las probetas se pueden ver en la **figura 7**. Los datos que se obtuvieron por medio del ensayo fueron la carga aplicada (P) y el desplazamiento de la travesa (Δl). Se calcularon valores de

tensión (σ) dividiendo la carga aplicada por el área transversal inicial en la zona media de la probeta, y valores de deformación (ε) dividiendo el desplazamiento de la travesa por la longitud inicial entre las mordazas. Esto se expresa en las ecuaciones (1) y (2).

$$\sigma = \frac{P}{a.e} \quad (1) \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{L_0} \quad (2)$$

Donde:

σ = tensión de tracción a lo largo de la probeta (tensión ingenieril)

ε = deformación ingenieril

Δl = variación del largo de la probeta o desplazamiento de la travesa

L_0 = distancia inicial entre mordazas

a = ancho inicial de la probeta

e = espesor inicial de la probeta

El porcentaje de deformación se obtuvo multiplicando por cien los valores de ε .

Se realizaron diagramas de tensión vs. deformación (σ vs. ε) a partir de los cuales se determinó la resistencia a la tracción (σ_r), el módulo de Young (E), como la pendiente de la parte de la curva σ vs. ε correspondiente a muy bajas deformaciones (1-3%) en donde la curva se mantiene aproximadamente lineal, y la deformación a la rotura (ε_r). Además, se calculó el área total bajo la curva σ vs. ε , como medida de la tenacidad (energía mecánica total aplicada sobre el material durante la deformación).

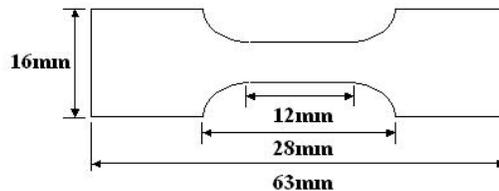


Figura 7. Dimensiones de las probetas utilizadas en los ensayos de tracción uniaxial

2-6-Determinación de la biodegradabilidad de las muestras

Se cortaron muestras de 5 mm x 15 mm y se enterraron a 8 cm de profundidad en cajas plásticas de 80 x 20 x 20 cm a temperatura ambiente. La tierra utilizada se preparó mezclando humus y pinocha (agujas recogidas del suelo de los bosques de pinos) en volúmenes iguales. La humedad relativa de la tierra fue de alrededor del 30% y su

pH \approx 7. La humedad de la tierra se mantuvo aproximadamente constante añadiendo 1,5 l de agua una vez por semana a cada caja plástica. Las muestras se enterraron dentro de sobres de malla de acero galvanizado de 5x5 cm para facilitar su extracción. Se determinó la masa de cada una de las muestras luego de secarlas en una estufa de vacío y antes de ser enterradas (M_0) y se extrajeron las mismas a tiempos determinados y fueron pesadas nuevamente obteniéndose los valores de M_t . Para ello fueron lavadas con agua destilada a fin de extraer la tierra adherida, y a continuación su superficie fue secada sobre papel absorbente. Luego de pesarse, las muestras fueron secadas en una estufa de vacío a 35°C durante 48 horas, al cabo de las cuales fueron pesadas nuevamente, para obtener los valores de M_s . Con las masas obtenidas se calculó la absorción de agua y la pérdida de masa, de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$\text{Absorción de agua: } M_{abs} (\%) = \frac{(M_t - M_s)}{M_0} \times 100 \quad (3)$$

$$M_{abs}^* (\%) = \frac{(M_t - M_s)}{M_s} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Pérdida de masa: } M_{perd} (\%) = \frac{(M_0 - M_s)}{M_0} \times 100 \quad (5)$$

En donde M_0 : masa inicial

M_t : masa a tiempo t

M_s : masa luego de secado en estufa

La ecuación (4) se agregó a la comúnmente utilizada (3) ya que si la degradación es considerable la pérdida de masa que resulta puede reflejar valores muy diferentes entre la absorción de agua relativa a M_0 (ecuación (3)) y la absorción de agua relativa a M_s (ecuación (4)).

3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3-1- Caracterización de las mezclas por TGA, FTIR, SEM y DSC

3-1-1-TGA

La **figura 8** muestra las curvas de TGA para muestras originales (sin degradar) de PS, TPS y mezclas de PS-TPS obtenidas por el proc. 2. A su vez, en la **figura 9** se ven las curvas de DTGA correspondientes a las curvas de la **figura 8**, en donde los picos indican la velocidad máxima de pérdida de masa en el TGA. En la **tabla 3** se detallan los valores de temperatura a los que corresponden estos picos. En las curvas de TGA se observa una primera caída (excepto para el PS puro) que corresponde a la evaporación del agua (hasta una temperatura cercana a 150 °C). A continuación se ve un cambio en la pendiente que corresponde a la evaporación de la glicerina (hasta alrededor de los 250°C). Luego ocurre una tercera caída en la pendiente de las curvas relacionada con la descomposición del almidón (hasta alrededor de 350°C), y finalmente se observa una caída correspondiente a la descomposición del poliestireno (entre $T \approx 300^\circ\text{C}$ y $T \approx 450^\circ\text{C}$).

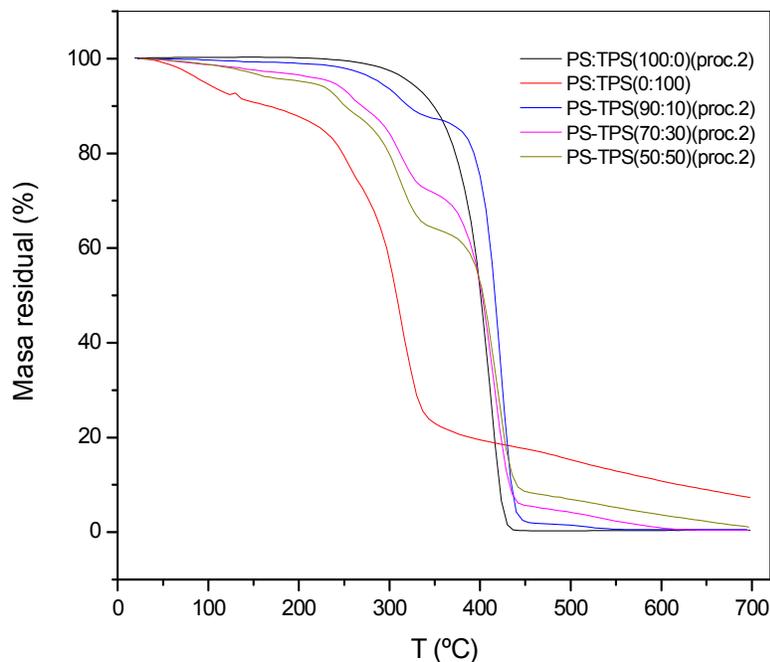


Figura 8. Curvas de masa residual en función de la temperatura obtenidas en los ensayos de TGA de las muestras de PS-TPS originales (sin degradar).

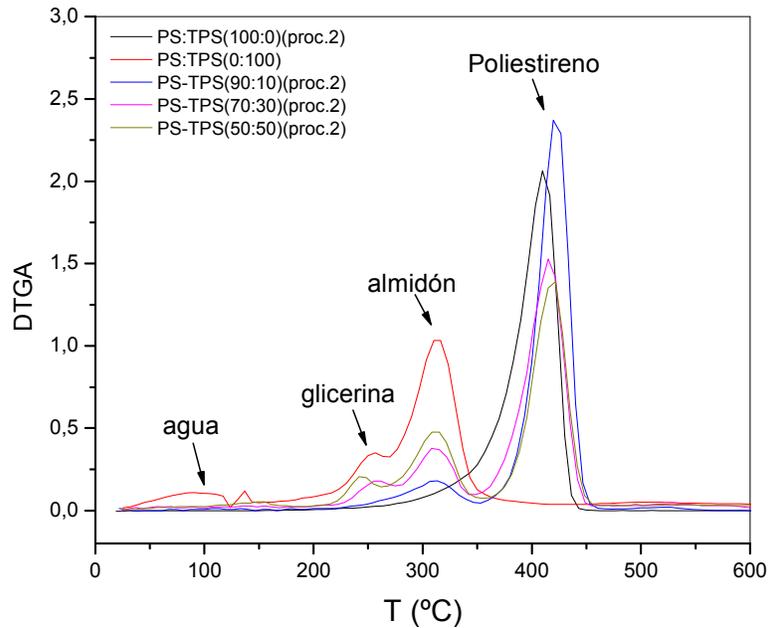


Figura 9. Gráfico de DTGA de muestras de PS:TPS sin degradar.

Tabla 3. Picos de DTGA de muestras sin degradar (proc. 2).

PS:TPS	Temperatura de los picos (°C)		
(100:0)	---	---	411,1
(90:10)	no se detecta	311,9	418,9
(50:50)	243,8	311,9	415,1
(70:30)	258,5	311,9	421,8
(0:100)	253,6	312,9	---

Se puede observar en la **tabla 3** que en las mezclas de PS-TPS aparecen los picos que corresponden a la temperatura de descomposición del PS (alrededor de los 411 °C) y los que corresponden a la evaporación de la glicerina (alrededor de los 250°C) y a la temperatura de descomposición del almidón (alrededor de los 312°C), ambos componentes del TPS, confirmando la presencia del PS y del TPS en las muestras. Para las distintas mezclas PS-TPS se pueden ver corrimientos en las temperaturas de los picos que corresponden a la glicerina ($\approx 250^{\circ}\text{C}$) y al PS (411.1°C), que pueden considerarse no necesariamente despreciables. Ello sugiere una posible interacción química entre los componentes. En la **figura 10** se muestra la relación entre el

contenido de almidón de las muestras sin degradar y su contenido de agua, obtenido a partir de las curvas de TGA. En la **tabla 4** se muestran los valores obtenidos de composición de las muestras a partir del área bajo el pico de la curva de DTGA correspondiente a cada componente. Se puede advertir una discrepancia entre estos últimos resultados y la composición con la que se nombra cada mezcla. Por ejemplo, el PS:TPS(50:50) tiene, según el DTGA, 60,7% de PS. Esta diferencia se debe probablemente a una dispersión irregular del TPS en las muestras durante el mezclado en caliente, por una viscosidad de la mezcla demasiado alta, resultando zonas con mayor concentración de TPS que otras. Una posible solución sería disminuir la viscosidad de la mezcla aumentando la temperatura de mezclado, pero ello podría producir una importante degradación térmica de los componentes.

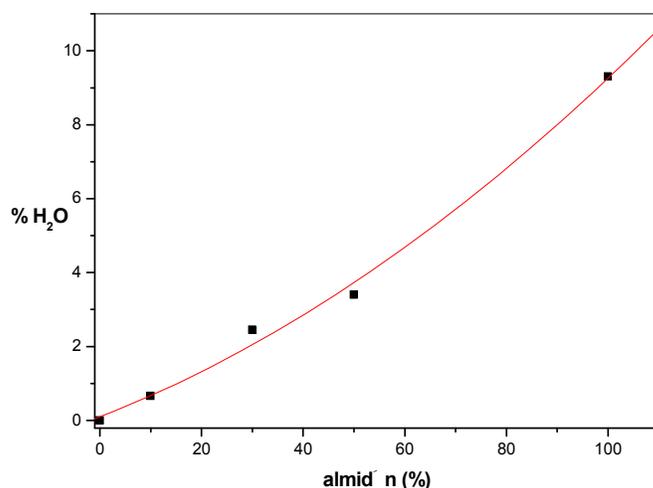


Figura 10. Porcentaje de contenido de agua en función del contenido de TPS de las muestras sin degradar. Se realizó una aproximación polinómica de segundo grado (en rojo).

Tabla 4. Composición de las muestras sin degradar (proc. 2).

PS:TPS	T (°C)	Agua (%)	Aditivos (agua + glicerina) (%)	Aditivos +almidón (%)	Almidón (%)	PS (%)
(90:10)	293,3	0,66	5,5	13,6	8,1	86,4
	366,7					

(70:30)	295,0	2,45	14,4	29,8	15,4	70,2
	361,8					
(50:50)	268,3	3,40	12,7	39,3	26,6	60,7
	368,5					

3-1-2-FTIR

Los espectros FTIR de muestras seleccionadas de PS-TPS obtenidas por el proc. 2 se pueden observar en la **figura 11**. Los números de onda que corresponden a los picos de absorbancia obtenidos para cada muestra se detallan en la **tabla 5**.

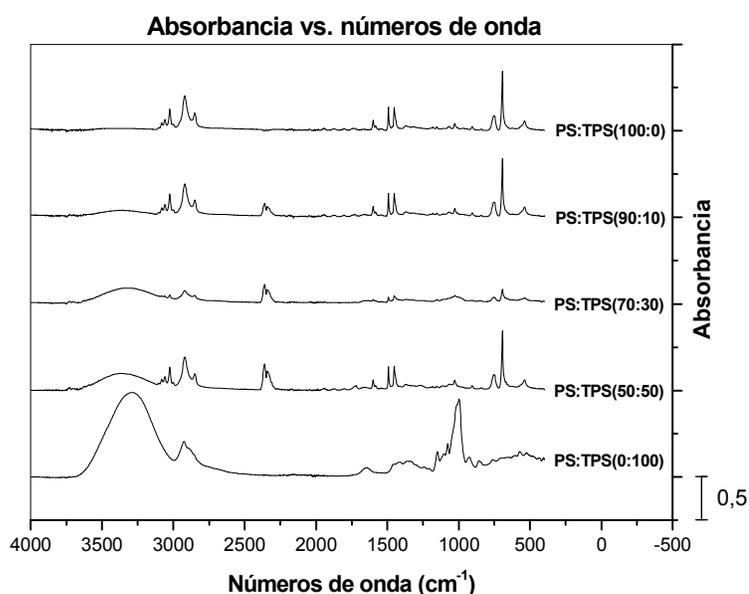


Figura 11. Espectros FTIR de PS:TPS (100:0), PS:TPS (90:10), PS:TPS (70:30), PS:TPS (50:50) y PS:TPS (0:100). Todas las muestras fueron obtenidas por el proc. 2.

Los picos característicos del PS puro correspondientes a los números de onda de 698, 752, 1495, 1599 y 3018 cm^{-1} están relacionados con el estiramiento de los enlaces C-H de los anillos aromáticos. Los picos entre 1660 y 2044 cm^{-1} se asocian al estiramiento de los enlaces C=C en los anillos aromáticos; y los que corresponden a 2848 y 2922 cm^{-1} provienen del estiramiento de los enlaces C-H en los grupos CH_2 ^[24]. Para el TPS puro los resultados muestran a 999 cm^{-1} una banda de absorción con tres picos característica de los polisacáridos y es atribuida a las deformaciones por extensión del grupo C-O-C y a la flexión del OH de la estructura del almidón. A 1342 cm^{-1}

aparece un pico provocado por la flexión de los enlaces C-H y a 1647 cm^{-1} se encuentra un pico relacionado con la flexión de los grupos OH del agua, lo que indica que el TPS es higroscópico. La absorbancia a 2929 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de extensión del C-H, y la fuerte y ancha banda de absorción a 3280 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los grupos OH. La amplitud de la banda indica la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares ^[25]. Las mezclas PS-TPS analizadas presentes picos de absorción a casi todas las longitudes de onda mencionadas. Los pocos casos en que no aparecen picos característicos pueden deberse a otros picos que producen un efecto de ocultamiento o superposición. Estos datos confirman entonces la presencia de PS y de TPS en las mezclas estudiadas. También se observan, al igual que en el ensayo de TGA, desplazamientos en la absorbancia correspondiente al pico de 3280 cm^{-1} , que podría interpretarse como el efecto de una posible interacción de tipo químico y no sólo físico (atracciones moleculares de diferentes tipos) ^[25].

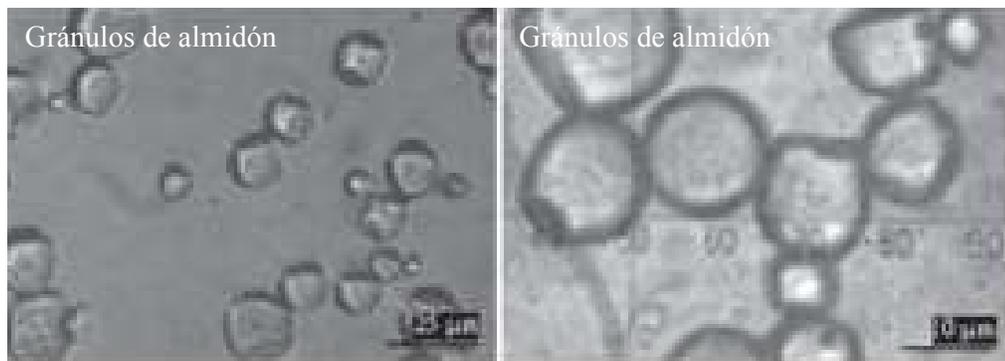
Tabla 5. Valores de números de onda correspondientes a los picos de absorbancia de los gráficos FTIR de la **figura 11**.

Mezcla/Absorbancia a números de onda (cm^{-1})				
PS:TPS(100:0)	PS:TPS(0:100)	PS:TPS(90:10)	PS:TPS(70:30)	PS:TPS(50:50)
538		538	538	538
	567	-	-	-
698		698	698	698
	856	840	841	840
752		752	752	752
	999	1024	1024	1024
1455		1454	1454	1454
	1342	1367	1367	1367
1495		1495	1495	1495
	1647	-	-	-
1599		1599	1599	1599
1660		1660	1660	1670
1741		1726	1726	1718
1805		1805	1805	1797
1869		1869	1876	1869
1940		1940	1973	1940
2044		2044	2044	2029
	2929	-	-	-
2848		2848	2848	2848
2922		2922	2922	2922

	3280	3392	3344	3359
3018		3018	3018	3018

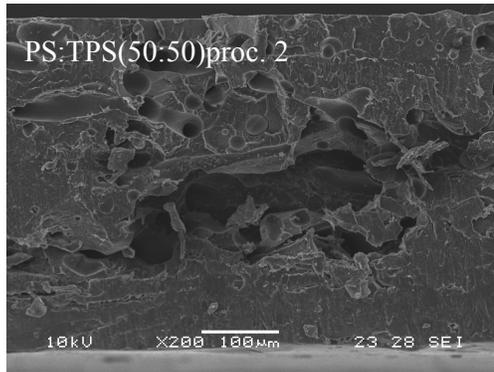
3-1-3-SEM

En la **figura 12** se pueden ver micrografías de SEM de muestras con diferentes proporciones de mezcla PS-TPS. En las muestras PS:TPS (100:0) (**fig. 12j y 12k**) se pueden ver estratos diseminados irregularmente. Además se observa una gran cantidad de burbujas en dos de las micrografías de las muestras obtenidas por el procedimiento 1 (disolución en solvente y posterior evaporación) (**fig. 12g y 12j**), que son probablemente el resultado de la evaporación del solvente de la mezcla PS-TPS. En las muestras de PS:TPS(50:50) (**fig. 12c y 12d,**) se observan además claramente las formas y cavidades esféricas o lenticulares propias de los gránulos de almidón, de entre 5 y 35 μm (**fig. 12a y 12b**), que también pueden verse, en menor cantidad, en las muestras de PS:TPS (70:30) (**fig. 12e y 12f**), y presumiblemente en el PS:TPS (78:22) (**fig. 12g**) (en este caso pueden ser burbujas de aire, pero su tamaño, mayor que las burbujas circundantes, hace pensar que son más bien cavidades dejadas por gránulos almidón) pero que ya no son visibles en el PS:TPS (90:10) (**fig. 12h y 12i**). La ausencia de aglomerados de gránulos de almidón indica que se ha logrado una buena dispersión de éste en el mezclado. En el PS:TPS(50:50)(**fig. 12c**) se observa además un gran hueco, cuyo origen puede deberse a condiciones de alta viscosidad durante el mezclado en caliente.

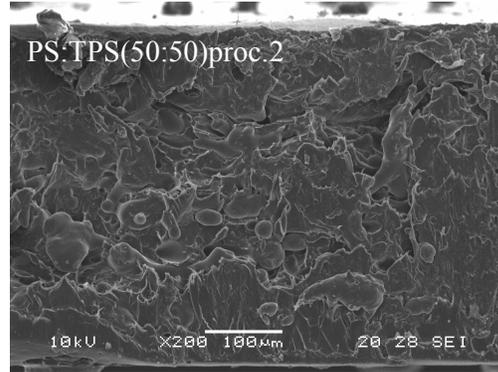


a)

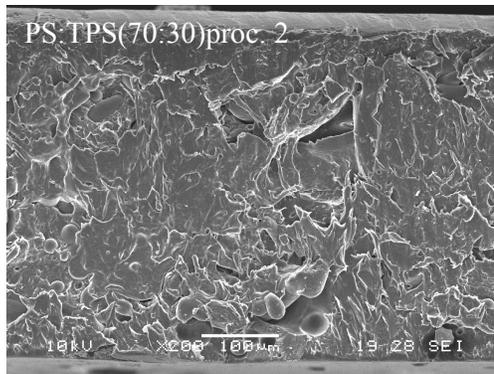
b)



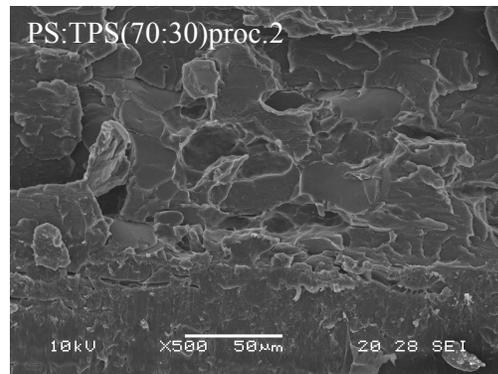
c)



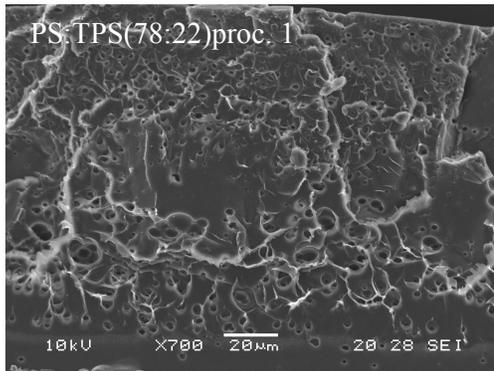
d)



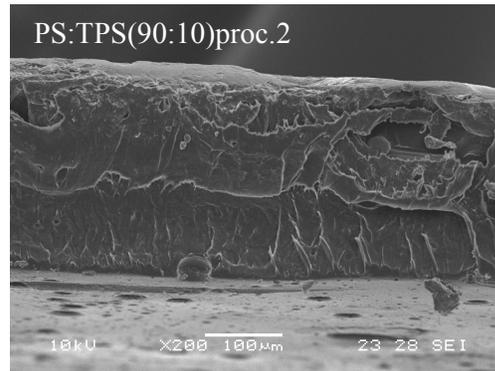
e)



f)



g)



h)

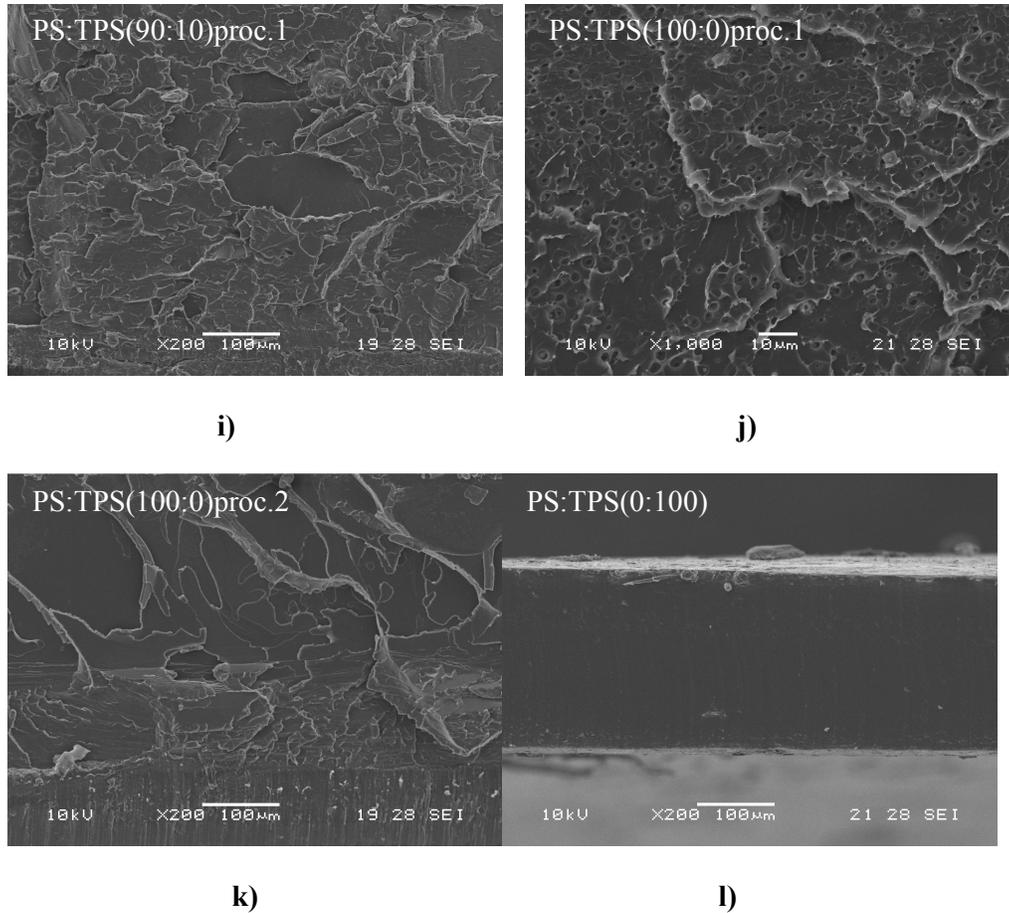
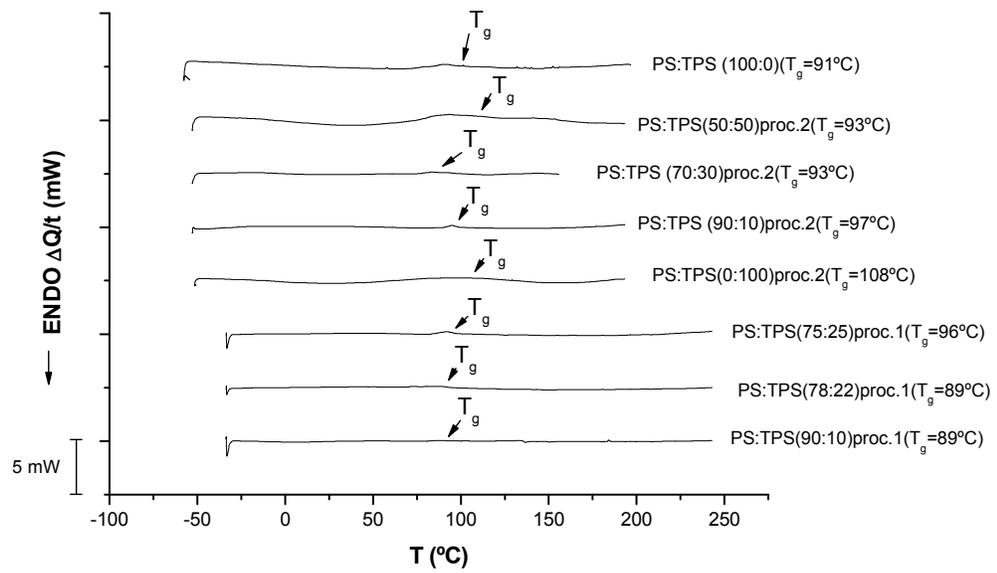


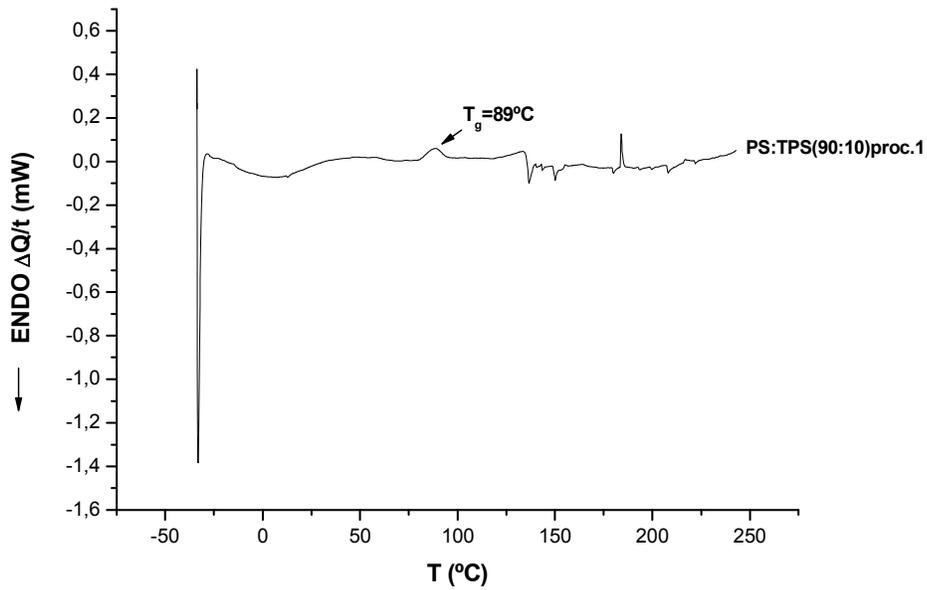
Figura 12. Micrografías SEM de muestras de **a)** y **b)** gránulos de almidón^[26]; **c)** y **d)** PS:TPS (50:50) (proc.2) **e)** y **f)** PS:TPS (70:30) (proc.2); **g)** PS:TPS (78:22) (proc.1); **h)** PS:TPS (90:10) (proc.2); **i)** PS:TPS (90:10) (proc.1); **j)** PS:TPS (100:0) (proc.1); **k)** PS:TPS (100:0) (proc.2); **l)** PS:TPS (0:100).

3-1-4-DSC

En la **figura 13a)** se muestran las curvas de DSC que se obtuvieron de algunas de las mezclas PS-TPS preparadas. Se puede advertir que en las curvas es visible la transición vítrea, a la que corresponde la temperatura T_g , y que los valores de ésta se ubican cercanos a los del PS puro, que parece así tener más influencia en el valor de la T_g de las mezclas que el TPS. En la figura **13b)** se muestra la curva del PS:TPS(90:10)(proc. 2) para que pueda verse el cambio en la curva correspondiente a la T_g , que no llega a observarse en la figura **13a)**.



a)



b)

Figura 13. a)Curvas obtenidas de DSC de mezclas PS:TPS.**b)**Curva DSC de la mezcla PS:TPS(90:10)(proc.1).

3- 2- Determinación de las propiedades mecánicas

Los valores obtenidos de las propiedades mecánicas se promediaron para cada mezcla de PS-TPS, y los resultados se recopilaron en la **tabla 6**, en donde se indica además el método de preparación de las probetas (según lo descrito en **2-5**). Se agregaron además, como datos comparativos, valores correspondientes al poliestireno extruído, material que se utiliza para bandejas y envases de alimentos y bebidas, una aplicación en la que podrían utilizarse las mezclas PS-TPS. También se muestran, a modo ilustrativo, tres curvas de tensión-deformación representativas de probetas con 0, 50 y 100% de TPS (**figura 14**). Se muestran más curvas en el **Anexo**. En las figuras **15**, **16**, **17** y **18** se grafican los datos de la tabla 6 en función del contenido porcentual de TPS para las probetas obtenidas por el procedimiento 2.

La curva del PS:TPS (100:0)(**figura 14**) refleja el comportamiento típico de un material de respuesta elástica con posterior deformación plástica con endurecimiento por deformación^[27]. Al inicio de la curva la relación entre la tensión y la deformación es lineal: $\sigma = E\varepsilon$, donde la constante de proporcionalidad es el módulo de Young (E); luego se hace ligeramente no lineal en un corto intervalo de deformación, y a continuación comienza una deformación plástica reflejada en el gráfico como un cambio repentino en la pendiente de la curva. La pendiente positiva de la curva en el intervalo de deformación plástica implica que en el material se produce endurecimiento por deformación, que en polímeros amorfos como el PS está relacionado con la alineación de las cadenas poliméricas en sentido paralelo a la aplicación de la carga, hasta que finalmente sobreviene la rotura de la probeta, en el punto $(\sigma_r, \varepsilon_r)$.

En el caso del PS:TPS (0:100) también se advierte un intervalo con comportamiento lineal elástico y una deformación plástica posterior, pero sin endurecimiento por deformación.

La mezcla PS:TPS (50:50) parece tener muy poca deformación plástica, comportándose como un polímero frágil, con un módulo elástico intermedio entre el del PS y el del TPS.

Se observa que el TPS en la mezcla produce en casi todos los casos una disminución de los valores de las propiedades mecánicas con respecto al PS puro, y que en general ese efecto es mayor al aumentar la proporción de TPS, como puede verse claramente en las **figuras 15**, **16**, **17** y **18** lo que indica que las propiedades mecánicas del poliestireno disminuyen su valor a medida que aumenta la cantidad de TPS

agregado en la mezcla^[28]. Esto se debe a las menores propiedades mecánicas del TPS respecto del PS (con excepción de la deformación a la rotura ϵ_r , que en general es mayor para el TPS). También se observa en la **tabla 6** que las probetas obtenidas por el procedimiento 1 presentan en general menores valores en las propiedades mecánicas que las probetas obtenidas por el procedimiento 2. Ello puede atribuirse a la presencia de burbujas de aire en las probetas que se obtuvieron por el procedimiento 1, que ya fueron identificadas por micrografías SEM (ver **3-1-3**).

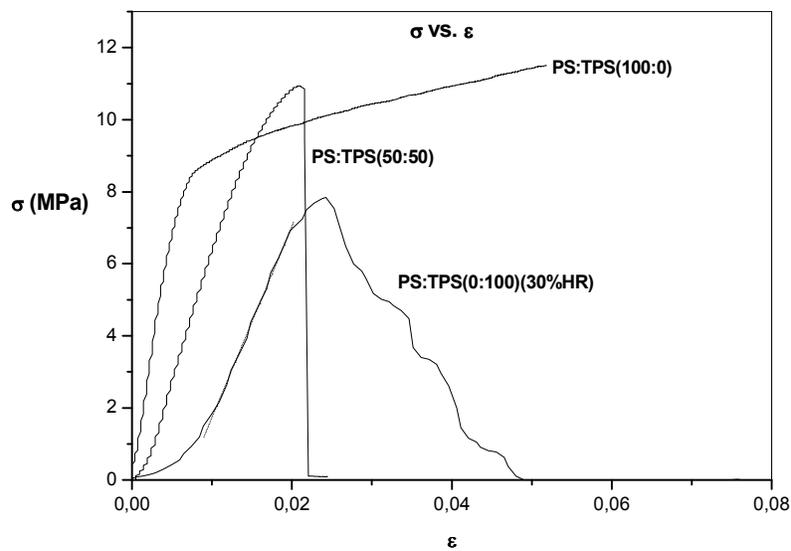


Figura 14. Curvas tensión-deformación comparado de PS:TPS (100:0), PST:PS (50:50) y PS:TPS (0:100)(30%HR).

Tabla 6. Valores promedio de las propiedades mecánicas de mezclas de PS-TPS y de XPS.

PS:TPS	Muestra	E (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	Area (MPa)
100:0	Proc.1 (3 probetas)	1339 DE ⁽¹⁾ =159,1	10,19 DE=1,18	4,33 DE=2,31	0,399 DE=0,30
	Proc.2 (3 probetas)	1716 DE=70,51	28,42 DE=0,77	2,32 DE=0,16	0,384 DE=0,046
90:10	Proc.1 (11 probetas)	1284 DE=293,6	9,17 DE=3,70	0,903 DE=0,40	0,0598 DE=0,055
	Proc.2 (6 probetas)	1844 DE=170,8	20,45 DE=2,66	1,30 DE=0,30	0,159 DE=0,036
85:15	Proc.1 (2 probetas)	1148	8,07	4,09	0,061

		DE=18,38	DE=1,87	DE=3,63	DE=0,049
70:30	Proc.2 (3 probetas)	1148 DE=29,96	14,78 DE=2,62	1,69 DE=0,37	0,149 DE=0,058
50:50	Proc.2 (3 probetas)	784 DE=61,33	10,68 DE=1,53	2,11 DE=0,24	0,141 DE=0,046
0:100 (Sin acondicionar)	(5 probetas)	1197 DE=112,9	25,98 DE=1,31	5,05 DE=0,40	1,31 DE=0,182
0:100 (30% HR⁽²⁾)	(2 probetas)	759,5 DE=323,1	9,5 DE=2,35	3,55 DE=1,62	0,185 DE=0,021
0:100 (60% HR)	(4 probetas)	15,88 DE=3,84	2,31 DE=0,25	26,75 DE=4,92	0,47 DE=0,14
0:100 (75% HR)	(4 probetas)	22,05 DE=5,59	2,43 DE=0,34	17,75 DE=2,63	0,31 DE=0,083
XPS (poliestireno extruído)	—	15-40 ⁽³⁾	0.30 ⁽³⁾	≤ 10% ⁽⁴⁾	≈0.027 ⁽⁵⁾

¹⁾ DE = Desviación estándar ²⁾HR=humedad relativa ambiente ³⁾ Datos obtenidos de FINNFOAM[®] ⁴⁾ Datos obtenidos del CES Selector ⁵⁾ Calculado a partir de la deformación, el módulo y la resistencia a la tracción.

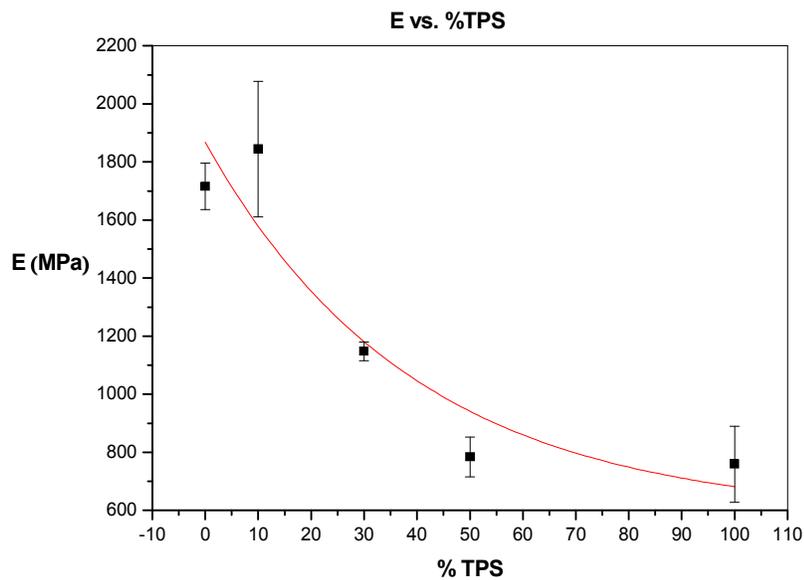


Figura15. Módulo de Young en función del porcentaje de TPS en la mezcla para probetas obtenidas por el procedimiento 2.

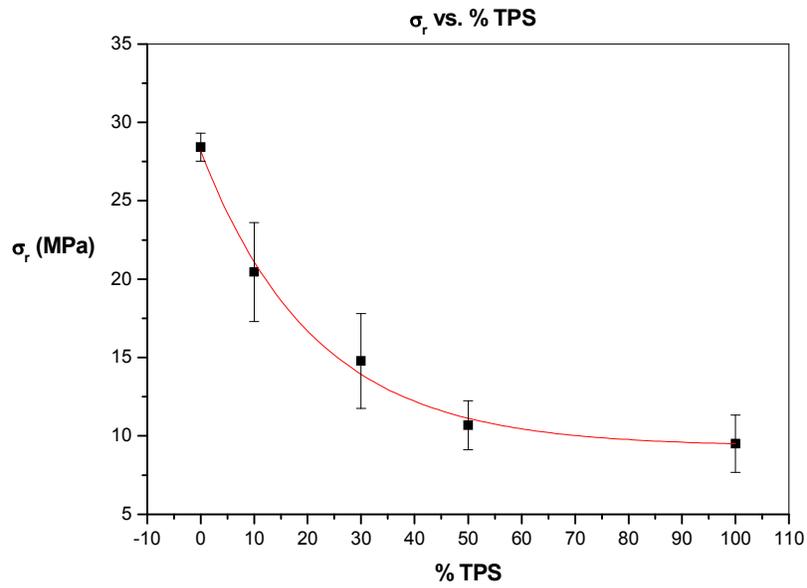


Figura16. Tensión de rotura en función del porcentaje de TPS en la mezcla para probetas obtenidas por el procedimiento 2.

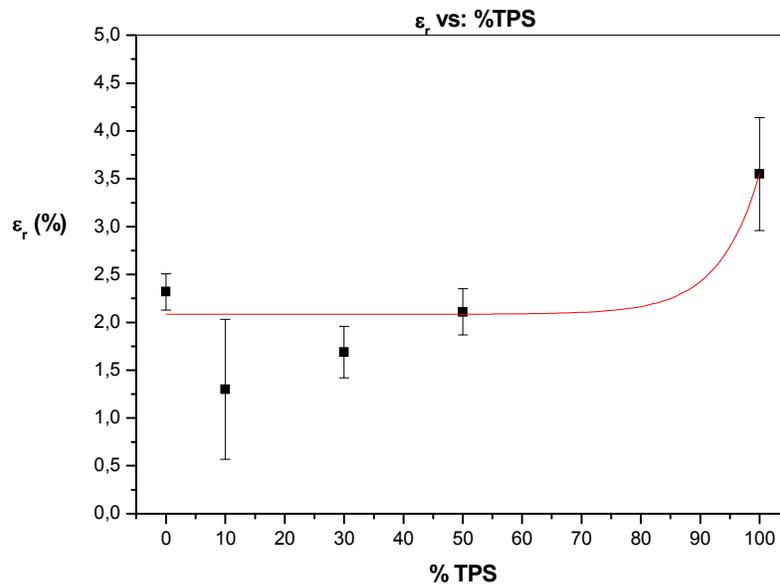


Figura17. Deformación a la rotura en función del porcentaje de TPS en la mezcla para probetas obtenidas por el procedimiento 2.

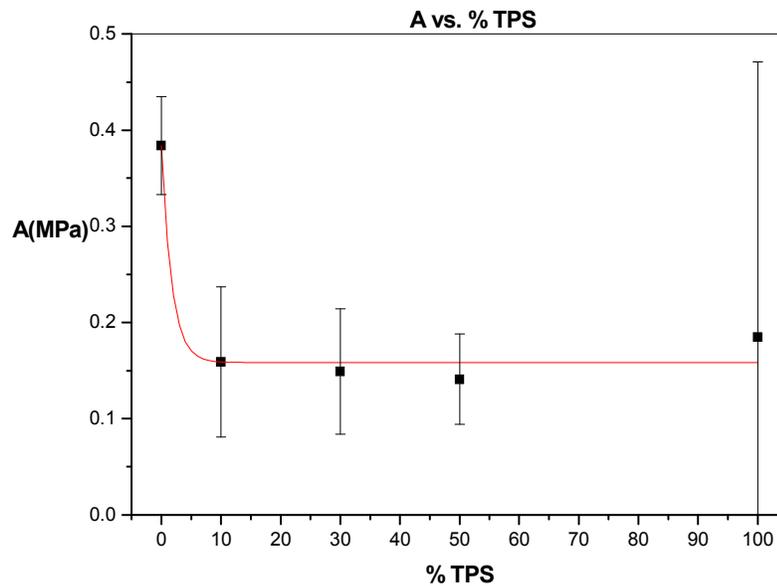


Figura 18. Área bajo la curva σ - ϵ (tenacidad) en función del porcentaje de TPS en la mezcla para probetas obtenidas por el procedimiento 2.

3-3- Determinación de la biodegradabilidad de las muestras

Los valores de absorción de agua y de pérdida de masa en función del tiempo se muestran en las **figuras 19** a **24**, para muestras obtenidas por los procedimientos 1 y 2. En la **figuras 19** y **20** se observa que M_{abs} toma valores negativos en algunos puntos, lo que puede atribuirse a errores experimentales. Puede verse que hay una rápida absorción de agua en los primeros 7 días, que luego se hace más lenta. También se puede ver que M_{abs} resulta casi siempre mayor para las muestras con mayor proporción de TPS. Esto se explica por la tendencia del TPS a absorber humedad, aunque el comportamiento es más errático para los valores correspondientes al procedimiento 1 (**fig. 19**), y por ello no se les aplicó ninguna regresión, como sí se hizo con los datos que corresponden a las muestras obtenidas por el procedimiento 2 (**fig. 20**), con una regresión exponencial. Esta diferencia de comportamiento de las muestras puede deberse a la presencia de burbujas de aire en las muestras obtenidas por el procedimiento 1, que se observó en los ensayos de SEM (ver **3-1-3**), produciendo una absorción de agua irregular, por una distribución desigual de burbujas. También se observa que en general se obtienen valores notablemente más altos de M_{abs} con el procedimiento 2. En los gráficos de M_{abs}^* se ve que hay una considerable diferencia con los gráficos de M_{abs} para mezclas con alto

contenido de almidón, con un aumento de la absorción de agua calculada según la ecuación (4) de hasta el 25% con respecto a los valores calculados según la ecuación (3), para el PS:TPS(70:30), y de hasta el 52% para el PS:TPS(50:50), causado por el efecto de la pérdida de masa.

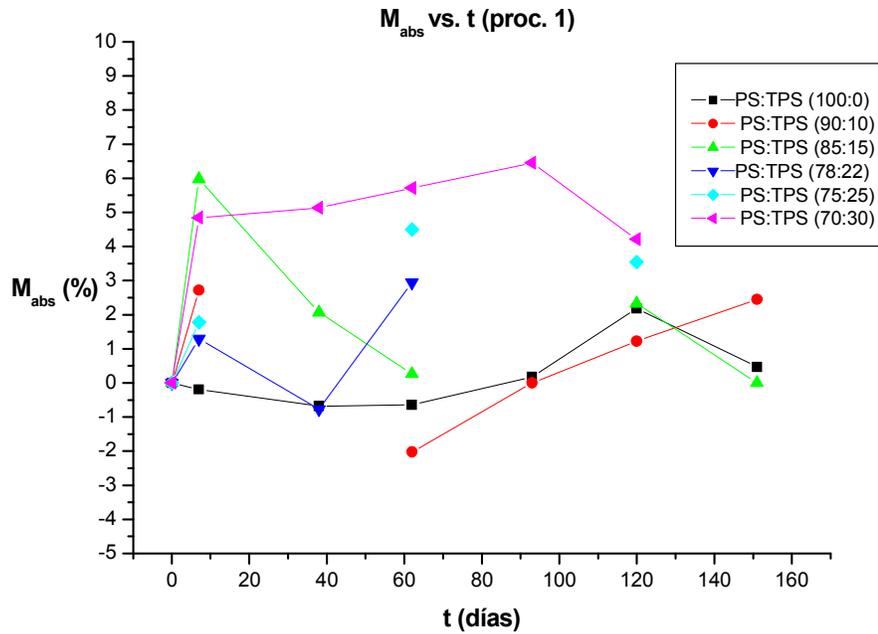


Figura 19. Absorción de agua en función del tiempo (muestras obtenidas por el proc.1).

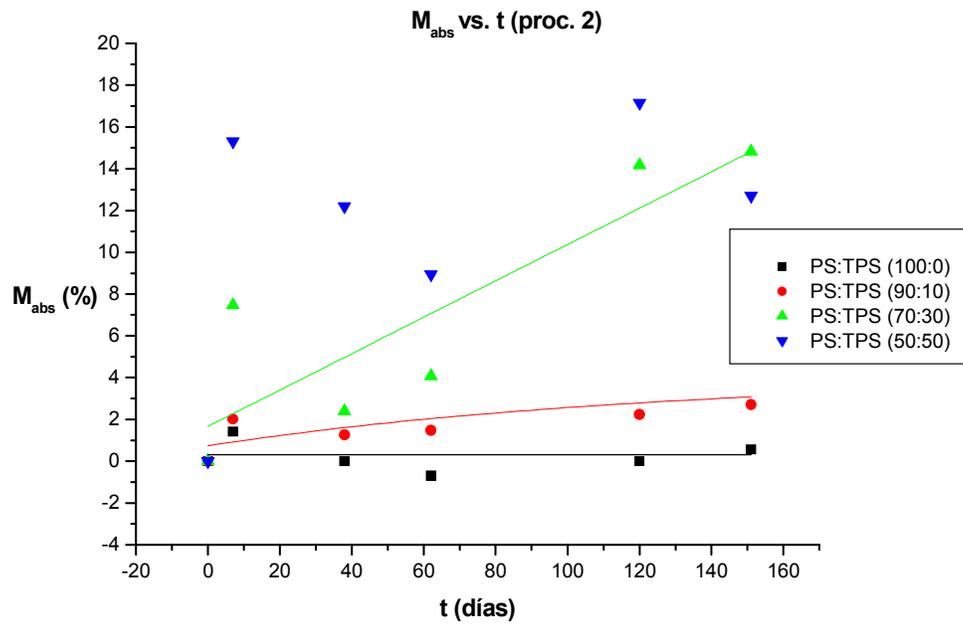


Figura 20. Absorción de agua en función del tiempo (muestras obtenidas por el proc. 2).

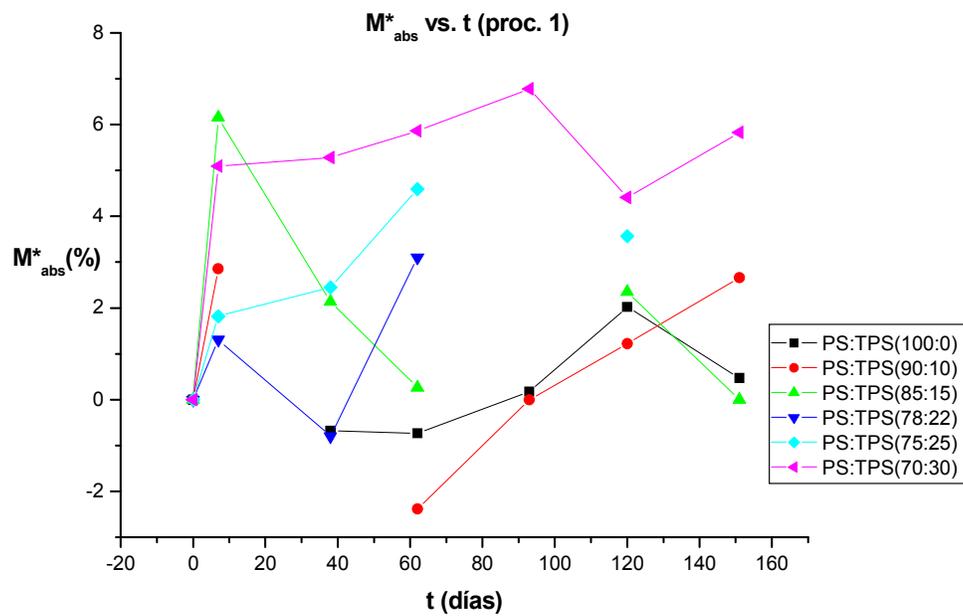


Figura 21. Absorción de agua en función del tiempo (muestras obtenidas por el proc. 1).

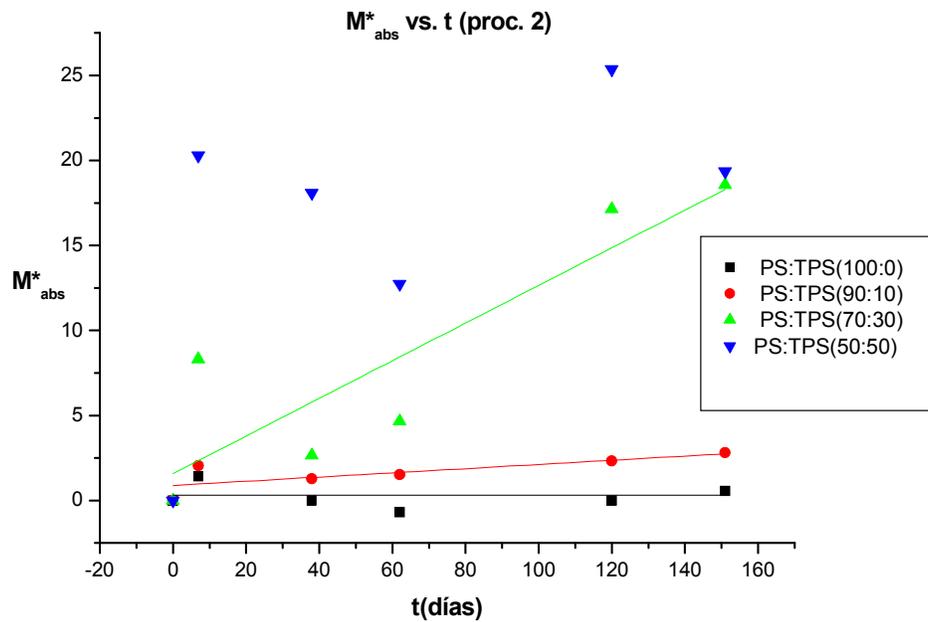


Figura 22. Absorción de agua en función del tiempo (muestras obtenidas por el proc. 2).

En la **figuras 23 y 24** se observa que la pérdida de masa aumenta en casi todos los casos a medida que el contenido de TPS se incrementa en la mezcla, confirmando que el TPS es el componente que favorece la degradación de la mezcla PS-TPS ^[19]. Esta degradación o pérdida de masa se atribuye a microorganismos que consumen el almidón presente en las muestras. También se observan las mismas diferencias de comportamiento entre los datos correspondientes al procedimiento 1 y 2 que se vieron en los gráficos de M_{abs} (mayor dispersión de los datos y valores menores, para el proc. 1), y que probablemente se deban a las mismas causas mencionadas para éstos últimos.

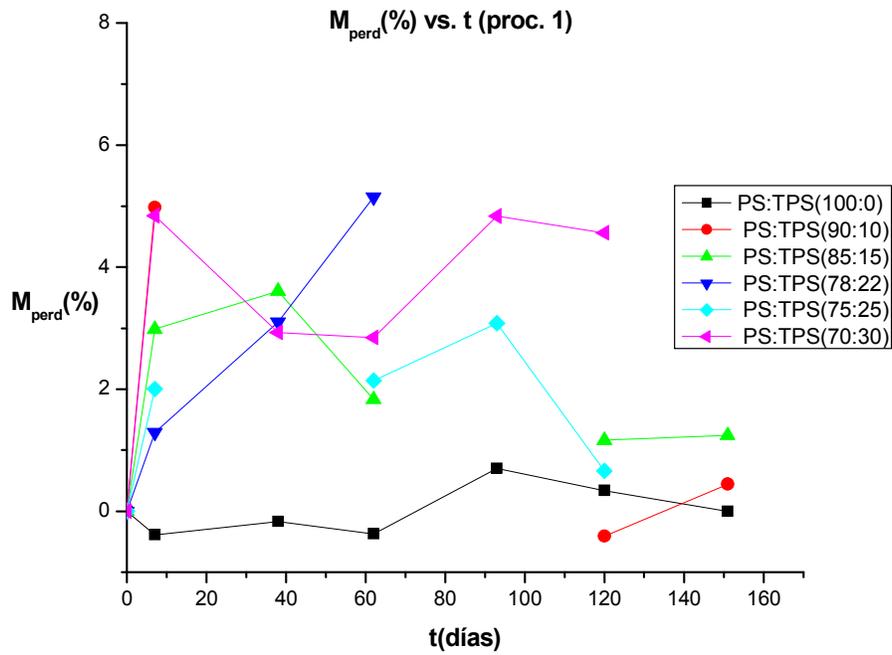


Figura 23. Pérdida de masa en función del tiempo (muestras obtenidas por el proc.1)

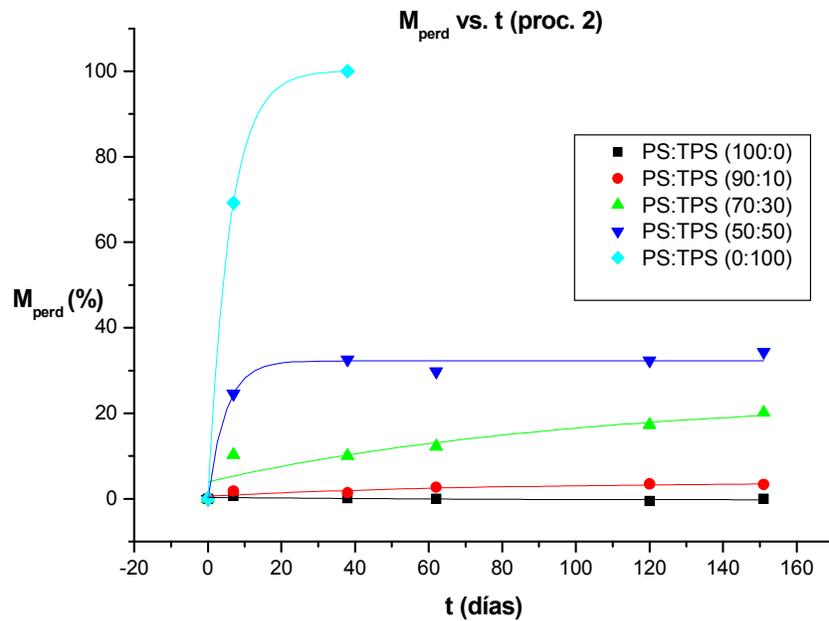


Figura 24. Pérdida de masa en función del tiempo (muestras obtenidas por el proc. 2.)

La **figura 25** muestra el gráfico de las curvas de TGA para muestras degradadas a los 151 días, y las curvas correspondientes del DTGA se ven en la **figura 26**. Se distinguen claramente los picos correspondientes a la descomposición del PS, y los correspondientes a la descomposición del almidón, pero no los que corresponden a los aditivos, lo que significa que éstos se han degradado completamente. Se puede ver que los picos del almidón son menores que los de las curvas de DTGA de las muestras sin degradar (ver **3-1-1**), excepto para el PS:TPS (90:10). A partir de los porcentajes de composición obtenidos en los ensayos de TGA de las muestras sin degradar se realizaron cálculos buscando determinar si hubo degradación del poliestireno. Estos cálculos se reflejan en la **tabla 7**. Allí se detallan, en la tercera columna, los valores de porcentaje real de almidón de las muestras degradadas; en la cuarta columna el porcentaje de almidón que hubiera quedado suponiendo que el poliestireno no se ha degradado, es decir, que toda la pérdida de masa fue por la degradación de la glicerina, en primer lugar (sin tener en cuenta el agua, ya que ésta no aparece en el TGA de las muestras degradadas, posiblemente por una mayor porosidad provocada por la degradación, que permite que toda el agua se evapore durante el secado en la estufa), seguida por la del almidón. Ese porcentaje hipotético de almidón fue calculado a partir de los valores de M_{perd} de la **figura 24**. En la quinta y sexta columnas se muestran valores de almidón perdido y masa perdida, respectivamente, calculados a partir del porcentaje real de almidón (esta vez sin utilizar los valores de M_{perd} del ensayo en la tierra) y suponiendo también que el poliestireno no se degradó. Para ello se utilizaron los valores de composición dados por los ensayos de TGA, comparando el área relativa de los picos en las muestras sin degradar con la relación de áreas en las muestras degradadas. En el caso del PS:TPS (90:10), por la poca masa perdida, debería quedar al menos 1,56 % de glicerina (suponiendo que ésta se degrada primero), y ese pico, por ser muy pequeño, probablemente está oculto por el pico del almidón. Los valores de porcentaje de almidón calculado (4^{ta} columna) son algo menores que los de porcentaje real de almidón (es decir, tendría que quedar menos almidón que el que se detecta), lo que permite suponer que algún porcentaje de poliestireno fue degradado, o bien que pudo haber una dispersión no homogénea del almidón en las mezclas, lo que resultaría en diferentes composiciones para partes diferentes de cada muestra ensayada. En suma, no hay certeza de que el poliestireno se haya degradado. Los valores de almidón perdido y masa perdida calculados (5^{ta} y 6^{ta} columnas, respectivamente) muestran un aumento a medida que aumenta el contenido de TPS en la mezcla, aún con la hipótesis de que nada

del poliestireno se perdió por degradación. Se ve con ello, al igual que con las curvas de pérdida de masa (**fig. 23 y 24**), que al aumentar el contenido de TPS aumenta también la biodegradabilidad de las mezclas.

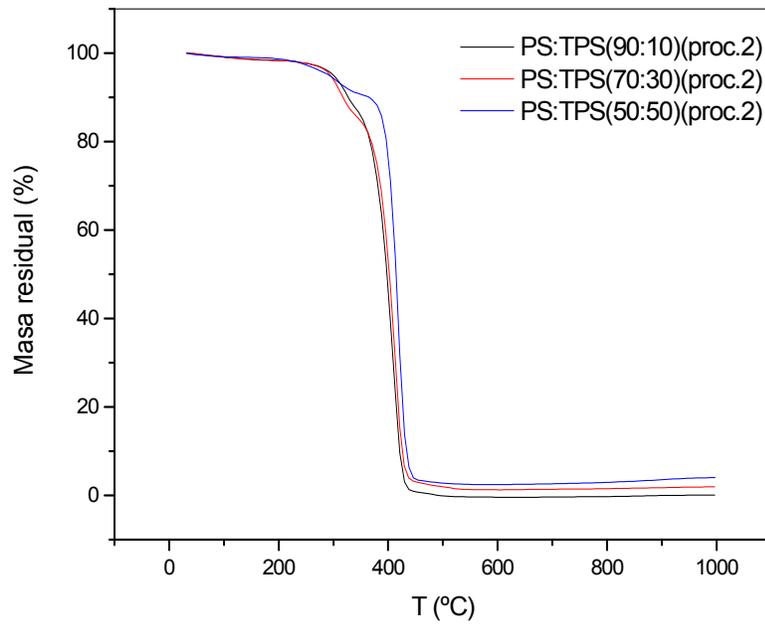


Figura 25. Gráfico de TGA muestras de PS-TPS degradadas a 151 días.

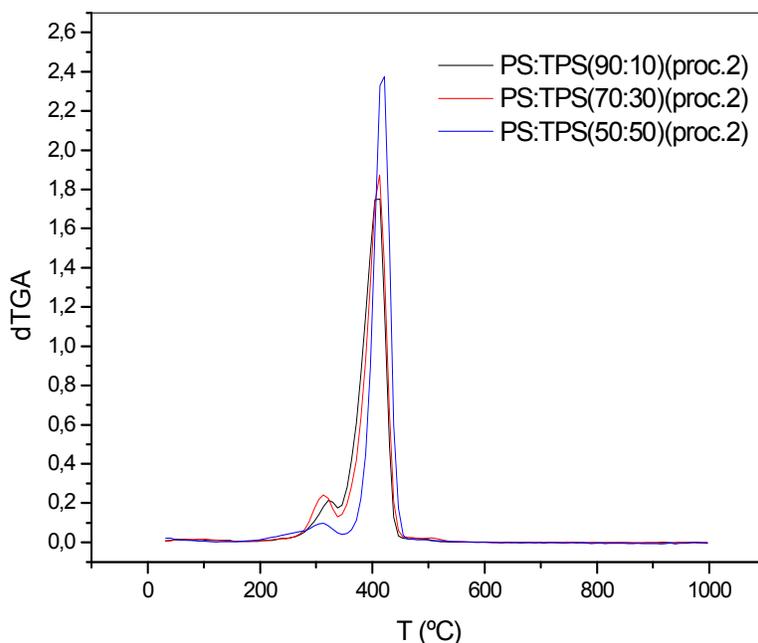


Figura 26. Gráfico de DTGA de muestras de PS-TPS degradadas a 151 días.

Tabla 7. Porcentaje de almidón en muestras degradadas a 151 días

PS:TPS	T (°C)	Almidón (%)	Almidón calculado* (%)	Almidón perdido calculado** (%)	Masa perdida calculada** (%)
(90:10)	346,80	12,04***	8,43	0	1,12
(70:30)	346,20	14,20	9,89	7,87	20,12
(50:50)	363,40	9,92	4,23	17,14	26,77

*Utilizando el valor de pérdida de masa de la fig. 21 y considerando que el poliestireno no fue degradado.

** Considerando la no degradación del poliestireno.

*** Se considera que en este caso aún queda glicerina en la muestra. Este valor sería entonces de almidón + glicerina.

En la **figura 27** se muestran los gráficos de los espectros de FTIR de muestras degradadas (**fig. 27a**) (extraídas de la tierra a los 151 días) comparados con los de muestras sin degradar (**fig. 27b**). Para la mezcla degradada de PS:TPS(0:100) se distinguen los mismos picos principales de absorbancia que para la misma mezcla sin

degradar, con una altura relativa similar entre los picos dentro de cada gráfico, lo que revela poca o ninguna degradación. De las mezclas que contienen almidón, se observa en las muestras degradadas la disminución en la absorbancia de la banda característica del almidón correspondiente a los 3280 cm^{-1} , confirmando la degradación de este componente.

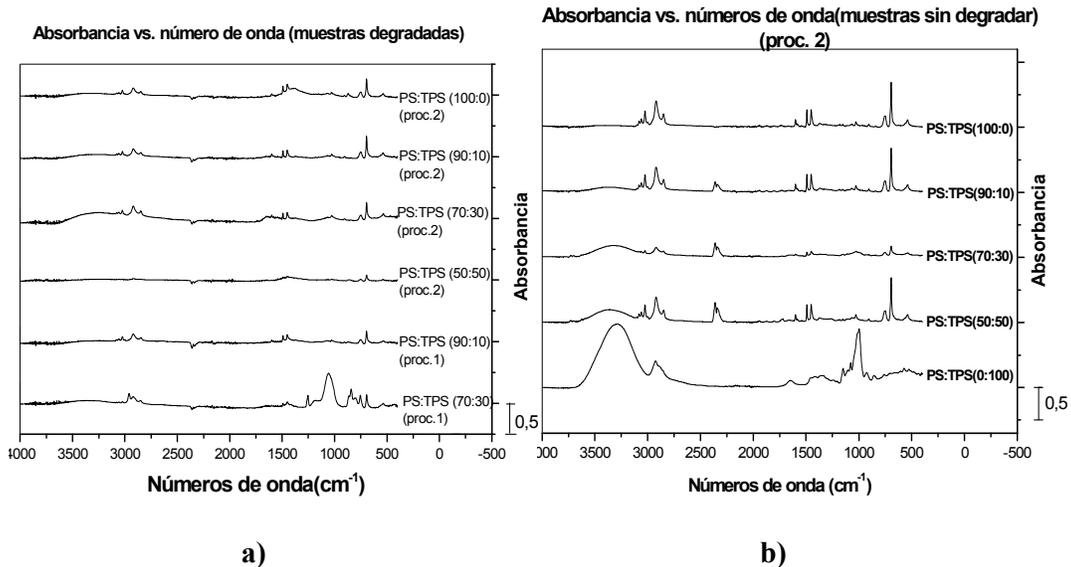


Figura 27. Espectros de FTIR de muestras **a)** degradadas (151 días) y **b)** sin degradar.

En la **figura 28** se ven fotografías de las muestras luego de ser extraídas de la tierra para diferentes tiempos de extracción. Las manchas de tono ocre que aparecen en las probetas a partir de los 93 días se deben al óxido de hierro formado en los sobres de tejido metálico que se utilizaron para el ensayo.





c)

d)



e)

Figura 28. Fotografías de muestras extraídas de la tierra luego de **a)** 7 días; **b)** 62 días; **c)** 93 días; **d)** 120 días; **e)** 151 días.

4 -CONCLUSIONES

- Fue posible obtener mezclas de poliestireno y almidón termoplástico por disolución de ambos en solventes y posterior evaporación, como así también por mezclado en caliente y posterior moldeado por compresión.
- Se logró caracterizar a las mezclas para determinar su composición, morfología y temperaturas características, y se pudieron investigar sus propiedades mecánicas.
- El agregado de almidón termoplástico al poliestireno disminuye considerablemente las propiedades mecánicas de éste.
- El incremento en la proporción de almidón termoplástico en la mezcla poliestireno-almidón termoplástico favorece significativamente la velocidad de biodegradación de la misma.
- La obtención de las mezclas poliestireno/almidón por mezclado en caliente y posterior moldeado por compresión (procedimiento 2) permite obtener mejores propiedades mecánicas y mayor biodegradabilidad que la obtención por disolución en solventes y posterior evaporación (procedimiento 1).
- Los productos obtenidos son potencialmente útiles para la fabricación de embalajes de alimentos o recipientes descartables para bebidas (bandejas, vasos, botellas, etc.), pues las propiedades mecánicas de las mezclas, aunque inferiores a las del poliestireno, son sin embargo perfectamente aptas para las aplicaciones señaladas (comparadas por ejemplo con las propiedades del XPS), con la ventaja de poder ser biodegradables y por lo tanto favorecer el cuidado del ambiente.

5 -TRABAJOS FUTUROS

- Se deberá continuar estudiando la influencia de la proporción de almidón en las propiedades mecánicas de las mezclas, ya que el número relativamente limitado de muestras ensayadas no permite establecer una correlación demasiado exacta entre ambos factores. Esto último es de gran relevancia al momento de evaluar la potencial aplicación industrial de los materiales.
- Asimismo, es conveniente realizar investigaciones relacionadas con la posible modificación de las propiedades mecánicas durante el almacenamiento prolongado de las mezclas poliestireno/almidón.
- Se deberán realizar ensayos sobre la influencia de la humedad en las propiedades mecánicas de las mezclas.
- También es importante realizar estudios sobre la biodegradación del poliestireno en las mezclas poliestireno/almidón, que confirmen que puede ser atacado por microorganismos más fácilmente una vez que se ha degradado el almidón termoplástico y que se puede alcanzar la completa degradación del material.

6 -DIFICULTADES ENCONTRADAS

Entre las dificultades encontradas se mencionarán en primer lugar las relacionadas con la obtención del almidón termoplástico (TPS). Se hicieron varias pruebas con cada una de las formulaciones obtenidas de la bibliografía (ver 2-2); se modificó en cada caso la temperatura y el tiempo de mezclado antes de continuar con la siguiente formulación, buscando diferentes condiciones posibles para conseguir el producto deseado, hasta que finalmente se encontraron la formulación y las condiciones más adecuadas para trabajar. Otra dificultad fue la baja solubilidad del TPS en los solventes orgánicos. Esto hizo que se debiera cortar los films de TPS en pequeños fragmentos y que se tuviera que mantener la agitación de la mezcla por un mínimo de tres horas para lograr una disolución completa. Sin embargo, esta última muchas veces no se logró, y el residuo que quedaba debía secarse y pesarse para determinar la cantidad de TPS disuelta en la mezcla. Por esa razón se probó utilizar varios solventes orgánicos, sin que se llegaran a notar grandes diferencias de solubilidad del TPS entre ellos. Una vez obtenidas las mezclas PS:TPS se encontraron ciertas dificultades en el corte de las probetas para los ensayos de tracción, pues algunos de los films obtenidos por evaporación resultaron con muy poco espesor, y se rompían con bastante frecuencia al intentar cortarlos, y las probetas que lograban cortarse a veces no resistían las manipulaciones necesarias para colocarlas correctamente en las mordazas de la máquina de ensayos. En el caso de las muestras de PS puro obtenidas por compresión, éste resultó ser muy frágil y al cortarlo existía una gran tendencia a la formación de fisuras en las probetas, muchas de las cuales hubo que desechar por esa causa. Por último, en los ensayos de biodegradabilidad, se encontró el obstáculo de no poder limpiar completamente varias de las muestras de TPS puro desenterradas, por tener tierra muy adherida en su superficie, corriendo el peligro de destruir la muestra si se realizaba una limpieza demasiado intensa, por lo que las que presentaron este problema tuvieron que ser descartadas.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a la Dra Vera Alvarez y al Dr Exequiel Rodríguez por la enorme ayuda brindada para la realización de este proyecto, y por estar siempre dispuestos a responder a mis infinitas dudas y preguntas. También al doctor Juan Morán por su vital colaboración en el proceso de obtención de almidón termoplástico, al Dr. Leandro Ludueña por su valiosa ayuda en los ensayos de biodegradación, y al Dr. Oscar Casemayor por su ayuda y sabio asesoramiento en el procedimiento experimental. A la Universidad Nacional de Mar del Plata, por el financiamiento de este trabajo, y al INTEMA, por facilitar sus instalaciones y equipos. A mi familia, en especial a mi madre y a mi padre, que me dieron todo, y a mi querida hermana. Y a mis amigos, por su apoyo y lealtad incondicionales.

El autor

REFERENCIAS

- [1] Escuela de Ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia). “Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca” Revista EIA, Diciembre 2007, ISSN 1794-1237, Número 8, p. 56-67.
- [2] <http://www.plasticseurope.org> (página de una asociación europea de la industria de los plásticos)
- [3] “Con punto de acuerdo, para elaborar una norma sobre la producción de envases, bolsas y botellas de plástico congruente con la tecnología denominada “oxodegradación”, a cargo del senador Javier Orozco Gómez, del grupo parlamentario del PVEM”, (referencia a un texto de los senadores integrantes del Grupo Parlamentario del Partido Verde Ecologista de México).
<http://mx.concamin.org.mx>
- [4] José M Arandesi, Javier Bilbao, Danilo López Valerio. “Reciclado de residuos plásticos”. Revista Iberoamericana de Polímeros, marzo de 2004 Arandes et al. Volumen 5.
<http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/MAR04/Danilo2004.pdf>
- [5] Acevedo, Jorge. “Envases biodegradables: ser o no ser”
<http://www.lezgon.com/pdf/IB00000015/34%2035%20Gestion%20Medio.pdf>
- [6] Gay Para, Mickaël “Preparación y caracterización de formulaciones de poliolefinas oxo-degradables”
[http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/6723/1/INFORME%20PFC%20\(Micka%20Gay-Para\).pdf](http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/6723/1/INFORME%20PFC%20(Micka%20Gay-Para).pdf)
- [7] Cluster de innovación en Envase y Embalaje de la Comunitat Valenciana.
<http://www.clusterenvase.com>
- [8] Bastioli, C. Biodegradable Materials. The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, Second Edition, 1987, pp. 77-83, A. L. Brody and K. S. Marsh, eds., John Wiley & Sons, Inc.
- [9] Viviana María Sbarato, Rubén Darío Sbarato, José Emilio Ortega. “Alternativas técnicas para el manejo de los RSU”
<http://www.uncisa.com.ar/pdf/residuos/curso%20II%202007%20residuos/modulo%20IV/compostaje.pdf>
- [10] “Degradación de los materiales plásticos” Boletín técnico informativo nº 21, Centro de información técnica, PLASTIVIDA[®] ARGENTINA.
<http://www.plastivida.com.ar/pdf/21.pdf>
- [11] Estándares ASTM para Plásticos Oxo-Biodegradables.
<http://www.epi-global.com/es/tdpa-standards.php>

[12] Ing. Hello Castellón, Ejecutivo de Servicios Técnicos Corporación Americana de Resinas, CORAMER, C. A. “Plásticos oxo-biodegradables vs. plásticos biodegradables: ¿cuál es el camino?”

http://www.avipla.org/uploads/ponencias/1_HELLO_CASTELLON.pdf

[13] Gerald Scott. “Respuesta a los ataques de Industrias HYDRO-BIO” Bioplásticos, nov-dic 2009.

<http://www.prommex.com.mx/newsite/nuevos%20productos/OXXO.pdf>

[14] B. Ramos, 2008. “Introducción a los polímeros”

<http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/4536/3/Anexo%20%20B.pdf>

[15] “Bioplásticos: cada vez más rentables y versátiles” Observatorio tecnológico del plástico

http://www.fiagro.org.sv/systemFiles/genera_bioplastico.pdf

[16] Héctor S. Villada, Harold A. Acosta, Reinaldo J. Velasco. “Investigación de almidones termoplásticos, precursores de productos biodegradables” Información Tecnológica, 2008, Vol. 19(2), 3-14.

<http://www.scielo.cl/pdf/infotec/v19n2/art02.pdf>

[17] Héctor S. Villada, Harold A. Acosta, Reinaldo J. Velasco. “Biopolímeros naturales usados en empaques biodegradables” Temas Agrarios, Julio - Diciembre 2007, Vol. 12:(2), (5 - 13)

<http://www.unicordoba.edu.co/revistas/rta/documentos/12-2/122-1.pdf>

[18] <http://es.wikipedia.org/wiki/Poliestireno>

[19] Arvanitoyannis I., Biliaderis, C.G: Carbohydrate Polymers 38 (1999): 47.

[20] “ Synthesis and properties of starch based biomaterials”, 2008, Asaf Kleopas Sugih. Rijksuniversiteit Groningen, Groningen, Países Bajos.

<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/2008/a.k.sugih/thesis.pdf>

[21] Tais A.P.F. Pimentel, Jussara A. Durães, Adriana L. Drummond, Daniela Schlemmer, Rosana Falcão, Maria José Araújo Sales. “Preparation and characterization of blends of recycled polystyrene with cassava starch” Journal of Materials Science, 2007, Vol.42, N°17, 7530-7536, DOI:101007/s10853-007-1622-x.

<http://www.springerlink.com/content/923q67070g56h622/>

[22] Tuspon Thanpitcha, Nuttaphong Kritchayanon, Duanghathai Pentrakoon y Vimolvan Pimpan. “An initial study of Starch-g-polystyrene Foam Prepared by a Steaming Process” Journal of Metals, Materials and Minerals, 2003, Vol. 12 N° 2 pp. 1-6.

<http://www.material.chula.ac.th/journal/V12-2/1-6%20Thanpitcha.pdf>

[23] PETROBRAS ENERGIA SA

[24] Kaewta Kaewtatip, Varaporn Tanrattanakul. "Preparation of casava starch grafted with Polystyrene by suspension Polymerization" Carbohydrate Polymers 73, 2008, 647-655.

[25] [Gladis Ruiz Avilés. "Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca" Ingeniería y ciencia, septiembre 2006, vol. 2, número 004, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia, pp 5-28.
redalyc.uaemex.mx/pdf/835/83520401.pdf

[26] "Morphological Characterization of Native Starch Granule: Appearance, Shape, Size and its Distribution." Rev. ing., Jan./June 2008nº 27, pp. 56-62. ISSN 0121-4993.

[27] Hertzberg, Richard "Deformation and fracture mechanics of engineering materials", 1996, W. John Wiley & sons inc., New York.

[28] Kiatkamjornwong, S. Sonsuk, M. Wittayapichet, S., Prasassarakich, P., Vejjanukrooh, P-C. Polymer Degradation and Stability, 1999, 66: 323.

ANEXO

Se muestran aquí 5 gráficos de tensión en función de la deformación para almidón termoplástico con diferentes grados de humedad relativa ambiente y para las mezclas PS-TPS obtenidas por los procedimientos 1 y 2.

