



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MAR DEL PLATA
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Materiales



Desarrollo de acolchados agrícolas biodegradables

*Proyecto final para optar al grado de Ingeniería en
Materiales*

Autoras:

Adler Margarita Sofía DNI 4001700 Legajo 11501, maguiadler@gmail.com

Capiel Julieta, DNI 40580040 Legajo 11835 julicapiel@gmail.com

Director: Dr. Leandro N. Ludueña, luduenaunmdp@gmail.com

Co-Director: Dr. Matías Menossi, matiasmenossi@gmail.com

[14 de Julio 2022]

Lugar de desarrollo de las actividades experimentales:

Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP)

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)

CONICET-UNMdP

Tel: +54 223 626-0600 Int 2120

Av. Colón 10850. B7606BWV Mar del Plata. Argentina



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/).



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MAR DEL PLATA
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Materiales



Desarrollo de acolchados agrícolas biodegradables

*Proyecto final para optar al grado de Ingeniería en
Materiales*

Autoras:

Adler Margarita Sofía DNI 4001700 Legajo 11501, maguiadler@gmail.com

Capiel Julieta, DNI 40580040 Legajo 11835 julicapiel@gmail.com

Director: Dr. Leandro N. Ludueña, luduenaunmdp@gmail.com

Co-Director: Dr. Matías Menossi, matiasmenossi@gmail.com

[14 de Julio 2022]

Lugar de desarrollo de las actividades experimentales:

Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP)

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)

CONICET-UNMdP

Tel: +54 223 626-0600 Int 2120

Av. Colón 10850. B7606BWV Mar del Plata. Argentina

Agradecimientos

En primer lugar queremos agradecerle a Leandro, el director de nuestro trabajo final, por estar siempre a disposición, por enseñarnos, acompañarnos y ayudarnos durante todo el proyecto. Muchas gracias Lea por tu buena onda y por generar un ambiente de trabajo cómodo y divertido. También agradecerle a Mati, codirector del proyecto final, que sin el nada hubiera sido igual. Mati, muchas gracias por motivarnos desde el día uno, acompañarnos y ayudarnos siempre, gracias por la paciencia y por hacer nuestras tardes en INTEMA más alegres con los alfajores cordobeses. Agradecer también a Andrés por estar siempre presente, por su excelente predisposición, por ayudarnos y hacerse el tiempo de explicarnos.

A nuestros amigos de la facultad, con quienes compartimos miles de horas de estudio, risas, buenos y no tan buenos momentos. Sin duda, lo mejor que nos llevamos de la facu! Gracias por su compañía, por las juntadas y por hacer de este camino lo mejor.

A nuestros amigos de la vida, por bancarnos desde siempre y apoyarnos en nuestros días difíciles.

Y por último queremos agradecer a nuestra familia y novios, que sin ellos no estaríamos donde estamos. Gracias por estar siempre, por apoyarnos y bancarnos. Nada de esto hubiera sido posible sin ustedes. Estamos inmensamente agradecidas con todos ustedes, somos afortunadas de tenerlos.

Índice

Abreviaciones	5
Resumen	7
1. Introducción	9
2. Experimental	14
2.1 Materiales	14
2.2 Procesamiento	14
2.2.1 Preparación del almidón termoplástico (TPS)	14
2.2.1.1 Pre-acondicionamiento del almidón nativo a humedad controlada	14
2.2.1.2 Formulaciones de TPS	15
2.2.1.3 Mezclado en “batch” de materias primas	16
2.2.1.4 Síntesis de TPS por extrusión reactiva	16
2.2.2 Preparación de películas plásticas	18
2.2.3 Fabricación de películas plásticas por extrusión soplado	19
2.3 Caracterización	20
2.3.1 Secado isotérmico	20
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	21
2.3.3 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	21
2.3.4 Difracción de rayos X (DRX)	21
2.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	22
2.3.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	22
2.3.7 Contenido de humedad (CH)	22
2.3.8 Absorción de humedad (AH)	23
2.3.9 Solubilidad (S)	23
2.3.10 Permeabilidad al vapor de agua (WVP)	23
2.3.11 Ensayo de tracción uniaxial	24
2.3.12 Reometría capilar	25
2.3.13 Biodegradación en suelo	26
2.3.14 Bioensayos	26
3. Resultados	27
3.1 Caracterización del almidón nativo	27
3.1.1 Secado isotérmico	27
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	30

3.1.3	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	30
3.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA)	31
3.2	Caracterización del TPS	31
3.2.1	Morfología	31
3.2.1.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
3.2.2	Análisis químico y estructural	33
3.2.2.1	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	33
3.2.2.2	Difracción de rayos x (DRX)	35
3.2.3	Caracterización térmica	38
3.2.3.1	Análisis termogravimétrico (TGA)	38
3.2.3.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	40
3.2.4	Interacción con el agua	42
3.2.4.1	Contenido de humedad (CH)	42
3.2.4.2	Absorción de humedad (AH)	43
3.2.4.3	Solubilidad (S)	45
3.2.4.4	Permeabilidad al vapor de agua (WVP)	47
3.2.5	Reometría capilar	48
3.2.6	Propiedades mecánicas	52
3.2.6.1	Ensayo de tracción uniaxial	52
3.2.7	Biodegradación en suelo	54
3.2.8	Selección de la formulación óptima de material para su aplicación como acolchado agrícola	58
3.2.8.1	Método de Factores Ponderados (MFP)	58
3.2.8.2	Bioensayos. Germinación de semillas de tomate	61
3.3	Prueba de fabricación de películas por extrusión soplado	63
4.	Análisis de factibilidad técnico-económica de producción a escala industrial	64
4.1	Factibilidad técnica	64
4.2	Factibilidad económica	66
4.2.1	Introducción	66
4.2.2	Estudio de mercado	67
4.2.2.1	Mercado	67
4.2.2.2	Capacidad de la Planta	67
4.2.3	Evaluación económica	69
4.2.3.1	Inversión total (IT)	69

4.2.3.2	Inversión fija total (IFT)	69
4.2.3.3	Inversión en capital de trabajo (IW)	70
4.2.3.4	Análisis de costos de producción	71
4.2.3.4.1	Estimación de costos variables (CV)	71
4.2.3.4.2	Estimación de costos fijos (CF)	73
4.2.3.4.3	Estimación de costos total de producción (CPT)	74
4.2.3.5	Determinación de precio de venta del producto	75
4.2.3.6	Análisis de rentabilidad	75
4.2.3.7	Competitividad en el mercado	76
4.2.4	Análisis de sensibilidad	76
5.	Conclusión	78
6.	Trabajos a futuro	79
7.	Dificultades encontradas durante el desarrollo de la tesis	80
8.	Publicaciones	80
9.	Bibliografía	82

Abreviaciones

AE	Ácido esteárico.
AH	Absorción de humedad.
AHeq	Absorción de humedad de equilibrio.
AN	Almidón nativo.
CF	Costo fijo.
CH	Contenido de humedad.
CPT	Costo total de producción.
CV	Costo variable.
DRX	Difracción de rayos X.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
E	Módulo de Young.
Ea	Energía de activación.
FC	Flujo de caja.
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
GL	Glicerol.
H ₁₁₅₀	Intensidad del pico a 1150 cm ⁻¹ .
H ₂ O	Agua destilada.
H ₃₃₀₀	Intensidad del pico a 3300 cm ⁻¹ .
HR	Humedad relativa.
IE	Valor del equipo instalado.
IF	Inversión fija.
IFd	Inversión fija depreciable.
IFT	Inversión fija total.
IT	Inversión total.
IW	Inversión de capital de trabajo.
LDPE	Polietileno de baja densidad.
Leq	Máxima pérdida de humedad.
MFI	Índice de fluidez.
MFP	Método de factores ponderados.
nR	Tiempo de repago.
PBAT	Poli (Butilén Adipato-co-Tereftalato).
PCL	Poli caprolactona

PE	Polietileno.
PLA	Ácido poliláctico.
PM	Pérdida de masa.
PP	Polipropileno.
PS	Poliestireno.
S	Solubilidad.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
SRRe	Velocidad de corte real.
SR	Velocidad de corte aparente.
T_g	Temperatura de transición vítrea.
TGA	Análisis termogravimétrico.
TIR	Tasa interna de retorno.
TPS	Almidón termoplástico.
TRMA	Tasa de rentabilidad mínima aceptable.
ViscRe	Viscosidad real aparente.
VP	Valor presente.
WVP	Permeabilidad.
X_c	Grado de cristalinidad.
σ	Resistencia a la tracción.
ϵ	Elongación.

Resumen

En el presente trabajo se analizó la influencia de distintas condiciones de almacenamiento del almidón nativo (AN) sobre las propiedades finales de películas de almidón termoplástico (TPS) fabricadas por extrusión de doble tornillo. El AN presentó distinto contenido de humedad en función de las condiciones de almacenamiento utilizadas, lo cual modifica la cantidad de plastificante utilizado durante la síntesis de TPS. Se realizaron caracterizaciones morfológicas, químicas, mecánicas, estructurales y biológicas sobre cuatro formulaciones de TPS. En particular, se estudió el efecto de las condiciones de almacenamiento del AN sobre las siguientes micro y macro propiedades de las películas de TPS: temperaturas de inicio (T_i), final (T_f) y máxima velocidad de degradación térmica (T_m), temperatura de transición vítrea (T_g), contenido de humedad (CH), permeabilidad al vapor de agua (WVP), solubilidad (S), absorción de humedad (AH), viscosidad, módulo de Young (E), resistencia a la tracción (σ_r), elongación a la rotura (ϵ_r), biodegradación en suelo y acción biológica como acolchado agrícola para la germinación de plantas de tomate (*Solanum lycopersicum*). Se compararon estas propiedades con las de polietileno de baja densidad (LDPE), material más comúnmente usado en acolchados agrícolas. Del análisis de estos resultados se seleccionó el TPS candidato para la aplicación seleccionada. Las propiedades obtenidas en las películas de TPS no resultaron competitivas, para el uso como acolchado agrícola, con respecto a las del LDPE. Además, las mismas no presentaron diferencias significativas en función de las condiciones de almacenamiento del AN, especialmente en las propiedades mecánicas y de barrera. Este resultado es de interés industrial para la fabricación de cualquier producto basado en TPS, ya que se demostró que no es necesario el secado o control estricto de la humedad de la materia prima AN previo al proceso de extrusión reactiva para la síntesis de este material. Por lo tanto, el preacondicionamiento de la materia prima (AN) no es recomendable debido al costo en el proceso y métodos de almacenamiento que esto implicaría a nivel industrial.

Abstract

In the present work, the influence of different storage conditions of native starch (AN) on the final properties of thermoplastic starch (TPS) films manufactured by twin-screw extrusion was analyzed. The AN showed different moisture content depending on the storage conditions used, which modifies the amount of plasticizer used during TPS synthesis. Morphological, chemical, mechanical, mechanical, structural and biological characterizations were carried out on four TPS formulations. In particular, the effect of AN storage conditions on the following micro- and macro properties of TPS films was studied: initial (T_i), end (T_f) and maximum thermal degradation rate (T_m) temperatures, glass transition temperature (T_g), moisture content (CH), water vapor permeability (WVP), solubility (S), moisture absorption (AH), viscosity, Young's modulus (E), tensile strength (σ_r), elongation at break (ϵ_r), biodegradation in soil and biological action as an agricultural mulch for the germination of tomato plants (*Solanum lycopersicum*). These properties were compared with those of low-density polyethylene (LDPE), the most commonly used material in agricultural mulching. From the analysis of these results, the TPS candidate for the application was selected. The properties obtained in the TPS films were not competitive for its use as agricultural mulch, with respect to those of LDPE. On the other hand, these properties did not show significant differences as a function of AN storage conditions, especially in mechanical and barrier properties. This result is of industrial interest for the manufacture of any TPS-based products, since it was demonstrated that drying or strict moisture control of the AN feedstock prior to the reactive extrusion process is not necessary for the synthesis of this material. Therefore, the preconditioning of the raw material (AN) is not recommended due to the cost of the process and storage methods that this would imply at industrial level.

1. Introducción

El Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) define a la plasticultura como la aplicación de materiales plásticos en agricultura¹. Su historia se remonta al año 1948 cuando un profesor de la Universidad de Kentucky llamado Emmert utilizó el polietileno (PE) por primera vez como película de invernadero, con el fin de reemplazar el vidrio, material costoso. Esto generó una verdadera revolución en la agricultura, con importantes ventajas en cuanto a cantidad y calidad de los cultivos, por sus particulares propiedades: aislamiento eléctrico, estabilidad térmica, resistencia a corrosión química y biodegradación, repelencia contra mohos y bacterias, fácil y económico procesamiento y propiedades mecánicas únicas². Desde entonces, el uso de los plásticos en agricultura ha tenido un aumento sostenido.

Actualmente, el sector agrícola abarca cerca del 2% de la producción total de plástico³. El uso de este material en la agricultura permitió a los agricultores aumentar en gran medida la producción de sus cultivos, generando mayores rendimientos, cosechas más tempranas, menor dependencia de herbicidas y pesticidas, uso más eficiente del agua y de las tierras agrícolas, entre otros beneficios³. El plástico se utiliza en forma de recubrimientos, películas para cubrir invernaderos y túneles, acolchados de cobertura, redes de protección y sombra, redes para operaciones de cosecha y poscosecha, etc⁴.

Los acolchados o cobertores agrícolas también son llamados “mulch” ya que la práctica a partir de la cual se utilizan los mismos es conocida como “mulching”⁵. Los acolchados se colocan antes de la siembra con el fin de mantener la temperatura y la humedad, controlar el crecimiento de malezas para promover la germinación y el crecimiento de las plantas, evitando también la erosión y mejorando la gestión del agua⁵.

El incremento del uso de los plásticos para esta aplicación en estos últimos 30 años trajo aparejado un apreciable aumento de desperdicios plásticos. Al final de su vida útil, los acolchados agrícolas suelen ser quemados a campo abierto, abandonados en el campo, en ríos, océanos, enterrados en el suelo o desechados en vertederos. Esto provoca contaminación del suelo, el aire y el agua⁶. Los residuos plásticos disminuyen la porosidad del suelo y la circulación de aire, modifican las comunidades microbianas y afectan la fertilidad del suelo. Los mismos son capaces de liberar ésteres de ácido

ftalato, los cuales tienen potencial cancerígeno y mutagénico⁷. Además, desde el punto de vista económico, el retiro de los acolchados luego de la cosecha conlleva grandes costos para los agricultores que deben contratar mano de obra, equipos e infraestructura⁸. Por lo tanto, los polímeros convencionales comúnmente utilizados en esta industria, como el PE o el polipropileno, no resultan apropiados para aplicaciones en donde se los utiliza por cortos períodos de tiempo.

En este contexto, el uso de bioplásticos o polímeros biodegradables es una alternativa a los problemas ambientales que generan los polímeros convencionales. A comienzos de la década del 80 empezaron a desarrollarse estos polímeros total o parcialmente biodegradables, provenientes de fuentes renovables. Sin embargo, su utilización en agricultura no comenzó hasta finales de la década del 90⁹. En los últimos 20 años se han evaluado y desarrollado numerosas formulaciones de polímeros biodegradables para uso en mulching, logrando algunas de estas alcanzar el mercado comercial¹⁰.

En ambientes bioactivos, los bioplásticos o polímeros biodegradables se degradan por la acción enzimática de microorganismos como bacterias, hongos y algas¹¹. Además, los polímeros biodegradables pueden degradarse mediante el proceso de hidrólisis química. Estos materiales se degradan naturalmente, transformándose en dióxido de carbono y agua (H₂O), entre otras sustancias naturales. La norma EN 17033 “Biodegradable mulch films for use in agriculture and horticulture - Requirements and test methods”¹² define a la degradación como un “proceso irreversible que conduce a una modificación significativa de la estructura de un material, caracterizado por una variación en las propiedades (integridad, peso molecular o estructura, resistencia mecánica, por ejemplo) y/o por fragmentación; la degradación está influenciada por las condiciones ambientales y tiene lugar durante un período de tiempo que comprende una o más etapas”. Uno de los criterios de diseño más relevante de los cobertores agrícolas es que su biodegradación llegue al 100% antes del comienzo del próximo cultivo, generando el ahorro del gasto en los retiros de los mismos, entre otras cosas. Además, el estándar europeo antes mencionado incluye información sobre los requisitos y métodos de prueba necesarios, incluyendo biodegradabilidad, ecotoxicidad, propiedades mecánicas, ópticas y componentes prohibidos de las películas¹².

En la Argentina, de acuerdo con un informe publicado por el Ing. Agr. Alberto Stavisky, presidente del Comité Argentino de Plásticos para la Producción Agropecuaria, en el año 2014 se emplearon en Argentina un total de 2700 toneladas de

acolchado plástico negro representando 9500 hectáreas cubiertas, de las cuales 8000 hectáreas se encontraron en invernaderos y las restantes de cultivos crecidos a campo abierto¹³. El mismo comité declaró que la Argentina manifiesta una creciente incorporación de esta tecnología en los últimos años, ya que el material presenta una alta resistencia mecánica y una gran automatización.

El almidón nativo (AN) es un polímero que ha sido particularmente estudiado debido a su naturaleza biodegradable, su amplia disponibilidad y su bajo costo, entre otros factores. Este polímero pertenece al grupo de los polisacáridos y está formado generalmente por un 20-30% en peso de amilosa y un 70-80% en peso de amilopectina, dicha proporción varía dependiendo de la fuente de la cual proviene (**Figura 1, Figura 2**)¹¹. La amilopectina es el componente que posee estructura semicristalina en la mayoría de los AN. La estructura cristalina está formada por estructuras de doble hélice con los grupos hidroxilos unidos por puentes de hidrógeno en las cadenas lineales de la molécula de amilopectina y por cadenas externas de la misma molécula unidas con porciones de amilosa.¹⁴

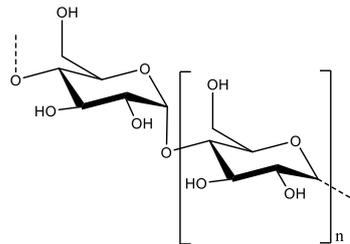


Figura 1. Estructura química de la molécula de amilosa.

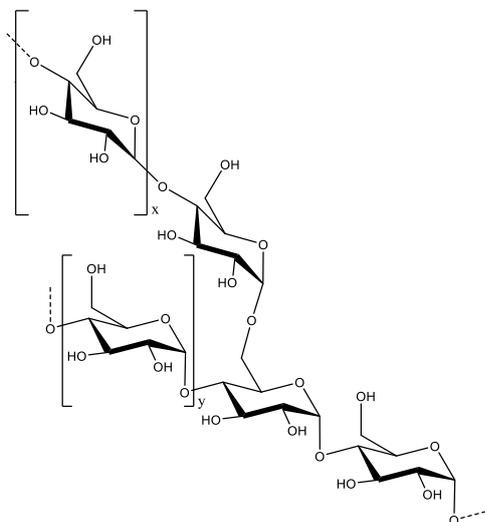


Figura 2. Estructura química de la molécula de amilopectina.

El AN es biodegradado en diversos entornos por enzimas. Este proceso es el resultado del ataque enzimático de los enlaces glucosídicos, el cual provoca la reducción de la cadena generando mono-, di- y oligosacáridos, fácilmente metabolizados por vías bioquímicas¹¹.

Este polisacárido no es un material termoplástico, debido a la fuerte interacción entre las moléculas con enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, ante la presencia de temperatura y cizallamiento el AN se degrada antes de fundirse, dificultando su procesamiento en medios convencionales.¹¹

Para facilitar la procesabilidad del AN, éste debe sufrir una modificación. La misma consiste en la desestructuración de los granos de AN, por un proceso de gelatinización cuyo producto es el TPS. La presencia de plastificantes, como H₂O y glicerol (GL), a altas temperaturas y esfuerzos de cizallamiento logran la disrupción del gránulo de almidón, provocando el proceso de gelatinización.¹¹ De esta manera, se busca romper los puentes de hidrógeno internos del gránulo de AN, destruir su estructura cristalina y obtener una masa continua de polímero¹⁵. Estas condiciones se pueden obtener mediante el procesamiento por extrusión.

A mayor contenido de plastificante, la elongación a la rotura (ϵ_r) incrementa, mientras que la resistencia a la tracción (σ_r) y el Módulo de Young (E) disminuyen. Los plastificantes más comúnmente utilizados son los polioles, como la glicerina. Estos hacen que el TPS incremente su permeabilidad al vapor de agua ya que tienen naturaleza hidrofílica, por lo que forma fácilmente puentes de hidrógeno con las moléculas de H₂O. Según Andersen y col. (2001), el contenido de plastificante varía entre un 10 y un 30% p/p^{16, 17}. Además, el agregado de lubricantes también favorece la procesabilidad del AN. Por ejemplo, el ácido esteárico (AE) se utiliza como materia prima para la fabricación de TPS, ya que al obtenerse de fuentes renovables asegura una toxicidad nula para la salud y el medio ambiente¹⁸. El mismo modifica las propiedades estructurales, térmicas y morfológicas del AN¹⁹. Éste es un ácido graso monocarboxílico saturado de cadena lineal con 18 átomos de carbono, presente en lípidos de origen animal y vegetal. A temperatura ambiente es un compuesto blanco, inoloro y sólido. Se comercializa en diferentes purezas, de acuerdo a su origen y proceso de obtención.

Al sintetizar el TPS por extrusión reactiva debe tenerse en cuenta determinadas variables, que le confieren al mismo propiedades específicas. Entre estas variables se

pueden destacar el perfil de temperatura²⁰, el tiempo de residencia o la velocidad de rotación del tornillo de extrusión²¹, el tiempo de almacenamiento luego del proceso de extrusión²², la fuente del AN²³ y el tipo y contenido de plastificante^{24,25}. Existen numerosos trabajos en la literatura relacionados con la síntesis de TPS para distintas aplicaciones, tales como: envases y embalajes²⁰, bolsas de compost²⁶, revestimientos y películas². En estos, el AN es utilizado tal cual es recibido por el proveedor sin análisis del contenido de humedad de origen y en otros se seca la materia prima, previo al proceso de extrusión. Cuantificar el efecto de distintas humedades del AN sobre las propiedades micro y macroscópicas finales de productos basados en TPS, es un aspecto de vital importancia desde el punto de vista industrial. De esta manera, se analiza si es indispensable o no el secado de la materia prima (AN) previo al proceso de extrusión.

Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo estudiar y analizar el efecto del acondicionamiento del AN a distintas humedades controladas, previo al proceso de extrusión reactiva para la síntesis de TPS. Este trabajo surge a partir de la visita del grupo de trabajo a una empresa Marplatense de fabricación de películas plásticas basadas en TPS, fabricadas por extrusión soplado, en la cual se registraron inconvenientes para el control de calidad de su producto. En particular, se observó que el almacenamiento de toneladas de AN se realizaba en un galpón sin control alguno de las condiciones de almacenamiento y se observaron diferencias significativas en el contenido de humedad de la materia prima en distintos intervalos de tiempo de almacenamiento.

Para llevar a cabo este objetivo, se desarrollaron 4 formulaciones de TPS por extrusión reactiva de doble tornillo cambiando el contenido de humedad inicial del AN. Estos materiales fueron caracterizados estructural, química y morfológicamente a partir de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). También se realizaron ensayos térmicos como el análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para cuantificar temperaturas de inicio (T_i), final (T_f) y máxima velocidad de degradación térmica (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g); ensayos mecánicos para calcular la resistencia a la tracción (σ_r), el módulo de Young (E) y la elongación a la rotura (ϵ_r) y de biodegradabilidad. Las propiedades físicas y de barrera, se estudiaron mediante ensayos de contenido de humedad (CH), absorción de humedad (AH), solubilidad (S) y permeabilidad al vapor de agua (WVP). Además, para evaluar el/los posibles procesamientos a los que se podría someter al TPS, se realizaron

ensayos reológicos de reometría capilar. Por último, se seleccionó, a partir del método lógico de la teoría de la decisión, el TPS óptimo para probar su comportamiento como acolchado agrícola en la germinación del tomate (*Solanum lycopersicum*) y supresión de malezas. Se comparó el desempeño de este material y su costo con el de películas de polietileno de baja densidad (LDPE) ya que éste último es la materia prima comúnmente utilizada para la fabricación de cobertores agrícolas.

2. Experimental

2.1 Materiales

Las materias primas utilizadas para la síntesis del TPS fueron AN de maíz Ingredion Buffalo® 034010, AE 57-11-4 CAS suministrado por Química Industrial Kub, GL 56-81-5 CAS de pureza mayor al 99.5 H₂O% suministrado por Química Industrial Kubo y H₂O destilada. Las películas de polietileno de baja densidad se prepararon a partir de LDPE 208M de Dow S.A. (LDPE).

2.2 Procesamiento

2.2.1 Preparación del almidón termoplástico (TPS)

2.2.1.1 Pre-acondicionamiento del almidón nativo a humedad controlada

Se almacenó el AN por 24 horas en recipientes herméticos con 2600 cm³ de soluciones de GL y H₂O, para obtener humedades 30%, 60% y 90% HR, según la Norma ASTM D5032²⁷. Se utilizó una malla plástica para evitar que el AN esté en contacto directo con las soluciones.

La relación de los porcentajes peso en peso de GL/H₂O en los recipientes de 30%, 60% y 90% de humedad relativa fue 91/9, 72/28 y 34/66 y la densidad de las soluciones fue de 1,24, 1,19 y 1,08 g/ml, respectivamente.

2.2.1.2 Formulaciones de TPS

La formulación del TPS consistió en una relación base-AE de 99,5%p/p-0,5%p/p. La base estuvo formada por un 70%p/p de AN y 30%p/p de plastificante, el cual estuvo compuesto de un 85%p/p de GL y un 15%p/p de H₂O. Esta formulación de TPS fue seleccionada a partir de las conclusiones de trabajos previos.²⁸

Se realizaron cuatro distintas preparaciones de 1000 gramos de TPS, las cuales variaron de acuerdo con el contenido de humedad inicial del AN, es decir, la cantidad de plastificante. Tres de las mezclas estuvieron compuestas por AN previamente almacenado durante 24 horas a 30, 60 y 90% HR, respectivamente. La cuarta formulación contenía AN secado a 60°C durante 2 horas, el cual estuvo almacenado previamente a 90% HR. A estas preparaciones las llamamos Form1, Form2, Form3 y Form4, respectivamente, cuyas composiciones se observan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Formulaciones de TPS con sus respectivas composiciones.

Formulación TPS	Masa de AN (g)	Masa de AE (g)	Plastificante	
			Masa de H ₂ O (g)	Masa de GL (g)
Form1	696,5	5,0	44,8	253,7
Form2	696,5	5,0	44,8	253,7
Form3	696,5	5,0	44,8	253,7
Form4	726,6	5,0	14,7	253,7

Al preparar la Form4, se utilizaron los datos del ensayo de secado isotérmico para calcular el agua remanente del AN secado a 60°C (ver **sección 2.3.1**). Al realizar la formulación se tuvo en cuenta dicho valor, por lo tanto, es la única mezcla que respeta la relación del porcentaje de plastificante detallada anteriormente. Esto se debe a que en el resto de las preparaciones (Form1, Form2, Form3) el contenido real de plastificante fue dependiente del contenido de H₂O inicial del AN, producto de su almacenamiento a distintas humedades relativas. Esto se observa en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Formulaciones de TPS con el contenido real de plastificante cada 1000 gr. de base.

Formulación TPS	Porcentaje real de plastificante (%p/p)	Porcentaje de H2O (%p/p)	Porcentaje de GL (%p/p)
Form1	35,9	10,4	25,5
Form2	38,4	12,9	25,5
Form3	42	16,5	25,5
Form4	30	4,5	25,5

2.2.1.3 Mezclado en “batch” de materias primas

Se realizó un mezclado de materias primas previo al proceso de extrusión y síntesis de TPS en una batidora industrial fabricada por MPZ Zambon, con una capacidad de 10 litros, a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó el AN junto al AE en el contenedor de la batidora. Luego se encendió la máquina a una velocidad 180 rpm y se fue añadiendo el plastificante lentamente. Cada un minuto aproximadamente, la batidora fue detenida para poder incorporar los sólidos adheridos a las paredes del recipiente. Este procedimiento se repitió hasta que la mezcla quedó totalmente homogénea.

2.2.1.4 Síntesis de TPS por extrusión reactiva

El proceso de extrusión se llevó a cabo con una extrusora de doble tornillo fabricada por la empresa Extrualex S.A, la cual se observa en la **Figura 3**. La misma posee una relación L/D de 25 y el diámetro de los tornillos era de 18 mm. Además, tenía seis zonas de calentamiento, cuyo perfil de temperaturas fue el siguiente: 80/90/105/105/95/90°C. Las mezclas fueron incorporadas en la tolva principal a través de la tolva de alimentación, a una velocidad de rotación del tornillo de alimentación de 4 rpm y a un caudal de 1,65 kg/h. La velocidad de rotación de los tornillos de la extrusora fue de 132 rpm.



Figura 3. Extrusora utilizada en el proyecto.

En la **Figura 4** se observa la boquilla de la extrusora, la cual poseía una geometría rectangular de $40 \times 10 \text{ mm}^2$. El TPS fuera de la boquilla fue seccionado en longitudes iguales de 20 cm, las cuales fueron almacenadas en recipientes herméticos a 60% HR. Llamaremos TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4 a los productos de extrusión de las formulaciones Form1, Form2, Form3 y Form4.

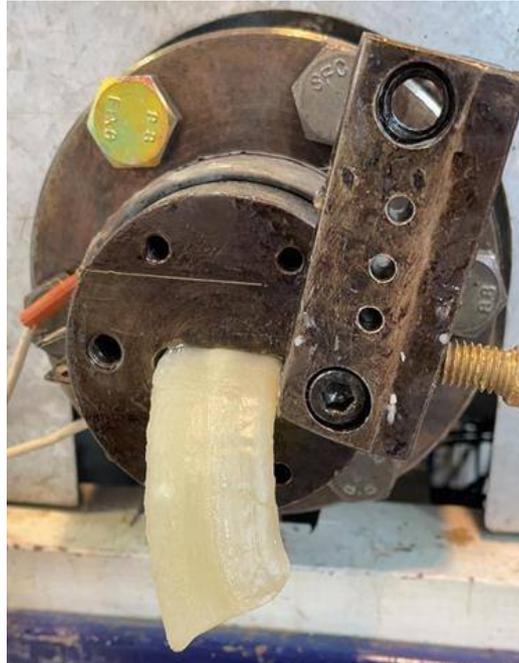


Figura 4. Boquilla de la extrusora utilizada

2.2.2 Preparación de películas plásticas

Se prepararon películas plásticas de 15 x 20 x 0,1 cm³ por moldeo por compresión con una prensa hidráulica con enfriamiento mediante circulación de agua. En el caso de las películas de TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4 el proceso consistió en primer lugar, en un calentamiento a 120°C durante 10 minutos sin presión. Luego, se aplicó una presión de 75 kg/cm² a 120°C por 10 min y, por último, se dejó enfriar la placa, mediante el circuito interno de agua, hasta temperatura ambiente manteniendo la presión a 75 kg/cm². La **Figura 5** muestra una placa de TPS2 obtenida mediante este procedimiento.



Figura 5. Placa de TPS2.

Además, se prepararon placas de LDPE mediante un calentamiento a 205°C durante 10 minutos sin aplicar presión, manteniendo la misma temperatura por 10 minutos aplicando 75 kg/cm² de presión. Por último, manteniendo la presión, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Luego del procesamiento, todas las láminas fueron almacenadas en recipientes herméticos a 60% de humedad relativa.

2.2.3 Fabricación de películas plásticas por extrusión soplado

Una de las formulaciones se seleccionará en base a las propiedades analizadas para la prueba de fabricación de películas plásticas por extrusión soplado. Para ello, en vez de obtener cintas como la mostrada en la **Figura 4**, que fue la mejor opción para la fabricación de películas por moldeo por compresión, se colocó el cabezal de filamentos también observado en la **Figura 4** el cual consiste en 3 orificios cilíndricos de 2 mm de diámetro y 10 mm de longitud. Los filamentos obtenidos fueron pelletizados y almacenados a 60% HR (**Figura 6**).



Figura 6. Pellets de TPS2.

Luego, los pellets fueron utilizados para alimentar una línea de extrusión monotornillo-soplado de películas como la mostrada en la **Figura 7**. La misma posee una extrusora de L/D 25, diámetro de tornillo de 20 mm y diámetro y “gap” a la salida del cabezal de 15 y 0.4 mm, respectivamente.



Figura 7. Línea de extrusión monotornillo-soplado de películas.

2.3 Caracterización

2.3.1 Secado isotérmico

Se estudió el proceso de secado isotérmico del AN a 60°C y 105°C en una balanza MA 150 (Sartorius). El estudio se realizó para el AN almacenado a 30, 60 y 90% HR. Para lograr este acondicionamiento, se almacenó el AN en tres contenedores distintos, con un volumen de solución de 332,50 cm³. El recipiente de 30% HR estaba compuesto por una masa de H₂O, GL y sulfato de cobre de 37, 374,60 y 0,41 gramos, respectivamente. Para el de 60% HR, las masas fueron de 110,51, 284,17 y 0,39 gramos, respectivamente. Por último, para el de 90% HR las mismas fueron de 237,89, 122,50 y 0,33 gramos, respectivamente.

A partir de la pérdida de peso de equilibrio a 105°C se calculó el contenido de agua total de la muestra almacenada a cada humedad. Para el material almacenado a cada humedad relativa se restó la pérdida de peso de equilibrio a 105°C al correspondiente valor a 60°C y se consideró a dicho valor como el contenido de agua remanente en la muestra luego del secado a 60°C.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con la finalidad de determinar el tamaño, distribución y morfología de los gránulos de AN, una alícuota de una solución de 0.1g de AN en 10 ml de H₂O destilada fue colocada en una placa de vidrio para su análisis por SEM. Esta muestra fue cubierta por una fina capa de oro y un total de 21 gránulos de AN fueron medidos.

La morfología de la superficie de criofractura y la superficie externa de cada muestra de TPS se analizó utilizando un microscopio Zeiss Sigma VP con una aceleración de voltaje de 3 kV. La criofractura se realizó por inmersión en nitrógeno líquido. Para el análisis de las superficies, se utilizaron portamuestras de aluminio con cinta bifaz y las muestras fueron recubiertas por “sputtering” con una delgada capa de oro para asegurar la conductividad eléctrica. A partir de este ensayo se analizó la existencia de gránulos residuales de AN en los TPS.

2.3.3 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Con un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet 6700 Thermo Scientific, se obtuvieron espectros de FTIR medidos mediante reflectancia total atenuada (ATR) del AN y de las películas de TPS. Se midió en un rango de 400 a 4000 cm⁻¹, con 64 escaneos a una resolución de 4 cm⁻¹, a temperatura ambiente.

Con la finalidad de cuantificar el porcentaje de amilosa en la muestra de AN, se utilizó el mismo equipo, preparando una pastilla de KBr. Se obtuvo el espectro FT-IR utilizando transmisión en el rango 400-4000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y con 64 escaneos.

2.3.4 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizaron ensayos de DRX a muestras de TPS (TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4) y AN, con un difractómetro X-Pert Pro a 40 kV y 30 mA, con radiación CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), a una velocidad de exploración de 1 °/min y paso de 0,02°. Se estudió el rango de 1,5 a 30° y se determinó el grado de cristalinidad (X_c) a partir de la comparación entre las áreas de sección cristalina del espectro (A_c) y el área total del difractograma (A_t), a partir de la **Ecuación 1**, extraída del trabajo de Hermans y col²⁹.

$$X_c (\%) = \frac{Ac}{At} * 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

2.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

El ensayo de TGA se realizó con un analizador térmico TG HI-Res marca TA Instruments modelo Q500. Se utilizaron entre 10 y 15 mg de muestra de AN y de cada una de las películas de TPS (TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4). Las condiciones del ensayo fueron: velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C en flujo de nitrógeno a 60 mL/min. A partir de la derivada de la curva del TGA con respecto a la temperatura, se logró obtener las distintas etapas de degradación de las películas de TPS y con ello determinar las siguientes temperaturas de cada etapa: máxima velocidad de degradación térmica (T_m), comienzo (T_i) y final (T_f).

2.3.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El ensayo de DSC se realizó con un equipo marca TA Instruments Q2000. Se utilizó entre 5 y 10 mg de cada una de las películas TPS (TPS1, TPS2, TPS3, TPS4), a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un rango de temperaturas entre -80 y 200 °C, bajo un flujo de nitrógeno a 50 mL/min.

2.3.7 Contenido de humedad (CH)

El contenido de humedad se determinó con diferencia de pesada (**Ecuación 2**), entre la masa antes de ser secada a 100°C por 24 horas (m_i) y luego del secado (m_f). Se utilizó aproximadamente 0,5 g para cada muestra (TPS1, TPS2, TPS3, TPS4, LDPE) por triplicado.

$$CH (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

2.3.8 Absorción de humedad (AH)

Se prepararon muestras de cada TPS y LDPE de 1 cm², por triplicado, y se secaron a 40°C por 48 horas. Luego se midieron las masas iniciales secas (m₀) y fueron colocadas en recipientes a 90% HR y a temperatura ambiente. Se registraron las masas a los diferentes tiempos de exposición (m_t) hasta llegar a la humedad de equilibrio. La absorción de humedad se determinó con la **Ecuación 3**.

$$AH (\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

2.3.9 Solubilidad (S)

El ensayo de solubilidad consistió en secar 0,5 gramos de cada formulación de TPS y del LDPE, por triplicado, en un horno a 100°C durante 24 horas. Luego se lo pesó y se introdujo en 50 ml de agua destilada a temperatura ambiente durante 24 horas. Finalmente, removiendo el H₂O, se colocaron las películas en una estufa a 100°C durante 24 horas y se registró su masa final. El porcentaje de solubilidad se determinó con la **Ecuación 4**:

$$S (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Siendo: m_i y m_f las masas iniciales y finales de cada muestra, respectivamente.

2.3.10 Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Para obtener la velocidad de transmisión del vapor de agua (WVTR) se utilizó una celda de permeabilidad MOCON PERMATRAN-W, modelo 1/50 G, operando bajo norma ASTM E-398³⁰. Se prepararon probetas con forma de disco de 50 cm² de área de transmisión para TPS (TPS1, TPS2, TPS3, TPS4) y de LDPE. La permeabilidad al vapor de agua se determinó con la **Ecuación 5**.

$$WVP = \frac{WVTR * e}{S * (R_1 - R_2)} \quad \text{Ecuación 5}$$

Siendo “e” el espesor, S la presión de vapor de agua saturado a 25°C, R₁ la humedad relativa de la celda humedad (40% HR) y R₂ la humedad relativa de la celda seca (10% HR).

2.3.11 Ensayo de tracción uniaxial

Los ensayos de tracción se realizaron con una máquina de ensayos universales EMIC 23-50 (**Figura 8**), a 60% HR y temperatura de 25°C. Las probetas se prepararon luego de un mes de almacenamiento de las láminas a 60%HR y temperatura ambiente (25°C) posterior al proceso de extrusión. Estas condiciones de almacenamiento se seleccionaron a partir de trabajos previos donde se determinó la estabilización de las propiedades del TPS en dicho periodo de tiempo al finalizar el proceso de retrogradación³¹. Las muestras se prepararon de acuerdo con la norma ASTM D882³².



Figura 8. Probeta de TPS4 una vez finalizado el ensayo de tracción.

Se utilizó una celda de carga de 500 N y una velocidad de estiramiento de 3 mm/min, para las probetas de TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4. Para el LDPE también se

utilizó una celda de carga de 500 N, pero una velocidad de estiramiento de 25 mm/min. Se ensayaron cinco probetas para cada material. A partir de las curvas de tensión (MPa) en función de la deformación (mm/mm) se lograron calcular el Módulo de Young (E), resistencia a la tracción (σ) y elongación a la rotura (ϵ).

2.3.12 Reometría capilar

Para el ensayo de reometría capilar se utilizó un reómetro capilar Instron SR50, con dos capilares de 1 mm de diámetro y con longitudes de 5 y 20 mm. Cada ensayo requirió 50 gramos de pellets de TPS (TPS1, TPS2, TPS3, TPS4). Las condiciones del proceso consistieron en un precalentamiento de 1.5 minutos y una velocidad de compactación de 1 mm/s, a tres temperaturas diferentes: 105, 120 y 135°C. Los ensayos se realizaron a velocidades de corte aparentes (SR) de 100, 500, 1000 y 2000 s⁻¹. Para el LDPE también se utilizaron 50 gramos de pellets, las condiciones del ensayo fueron las siguientes: temperatura de 190°C, precalentamiento de 5 minutos y mismas condiciones de SR que los pellets de TPS.

Se obtuvieron datos de viscosidad real (ViscRe) en función de la velocidad de corte real (SRRe), con la aplicación de las correcciones de Bagley y Rabinowitsch, según la norma ASTM D3835³³.

Se utilizó la Ley de la Potencia (**Ecuación 6**) y la ecuación de Arrhenius (**Ecuación 7**) para ajustar los valores experimentales de viscosidad en función de la velocidad de corte y temperatura. Ambas ecuaciones fueron extraídas de los trabajos de Zehev y col.³⁴ y Harper y col.³⁵, respectivamente.

$$ViscRe = k \cdot SRRe^{n-1} \quad \text{Ecuación 6}$$

Siendo k el índice de consistencia y n el índice de la potencia.

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde A es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases ideales y T la temperatura en °K.

2.3.13 Biodegradación en suelo

El ensayo de biodegradabilidad se llevó a cabo con 10 muestras de cada material (TPS1, TPS2, TPS 3, TPS4 y LDPE), por triplicado. Las dimensiones de las probetas fueron de 3 x 3 cm², y fueron previamente secadas en una estufa a 40°C hasta peso constante (m₀). Luego fueron colocadas y rotuladas en mallas de PE compradas en Abete y Cía. para ser a continuación enterradas en macetas de 18,5 x 74 x 20 cm³, siendo el medio de degradación el sustrato GROWMIX, Multipro de Terrafertil S.A. (Mar del Plata, Argentina), utilizado habitualmente por los horticultores. Las macetas se almacenaron en un ambiente interno a temperatura de aproximadamente 20°C y humedad entre 55 y 65% (mantenido mediante el agregado periódico de agua)³⁶.

Se removieron 3 muestras de cada material cada 10 días, se lavaron cuidadosamente con agua destilada para eliminar restos de sustrato y microorganismos y se secaron con papel absorbente. Se colocaron en una estufa a 40°C hasta peso constante (m_t)³⁶.

Finalmente, se calculó la pérdida de masa (PM) a partir de la **Ecuación 8**.

$$PM (\%) = \frac{m_0 - m_t}{m_0} * 100 \quad \text{Ecuación 8}$$

2.3.14 Bioensayos

Para ensayar al TPS en su uso como acolchado agrícola se utilizó cultivo de tomate (*Solanum lycopersicum*), debido a su valor productivo y comercial. A partir del análisis de los ensayos antes mencionados, se seleccionó el TPS óptimo para su uso como cobertor agrícola y se procedió a su bioensayo basado en la metodología de Merino y colaboradores³⁷, con ciertas modificaciones. Se utilizaron bandejas de plástico (16 x 12 x 5 cm³) que contenían 130 gramos de sustrato MultiPro, GROWMIX y se regaron con 150 ml de agua aproximadamente. Se ensayó una bandeja cubierta con LDPE y otra sin cubrir como referencia. Para las películas de TPS y LDPE se realizaron ocho huecos para introducir en cada una, una semilla de tomate. Todas las bandejas se incubaron a 25°C, con un fotoperiodo de 16 horas de luz y 8 horas de oscuridad (120 μmol fotones/m⁻².s⁻¹), bajo humedad controlada. Además, en cada bandeja de plástico se

colocaron treinta semillas de malezas con el fin de evaluar la acción herbicida de diferentes tratamientos.

3. Resultados

Los TPS analizados en los distintos ensayos (TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4) se sintetizaron utilizando el mismo AN y bajo las mismas condiciones de extrusión reactiva. Sin embargo, debido al pre acondicionamiento del AN a distintas humedades relativas, las distintas muestras se diferencian en el contenido real de plastificante que tiene cada TPS (**Tabla 2**), lo cual es muy importante para justificar sus respectivas propiedades. En este sentido, el H₂O absorbida por el AN a distintas humedades relativas modifica la cantidad de plastificante total de cada formulación.

Cabe destacar que todos los ensayos realizados a los TPS en estudio se realizaron luego de un mes del proceso de extrusión, ya que según Nafchi y col.³¹ en dicho tiempo se estabilizan las propiedades. Según Mina y col. (2009) las interacciones moleculares que ocurren después del enfriamiento, luego del procesamiento del TPS, son llamadas retrogradación. La misma hace referencia a los cambios que tienen lugar en el almidón gelatinizado desde un estado amorfo inicial a uno cristalino más ordenado. Esto ocurre ya que el AN no es termodinámicamente estable. Además, expresó en su trabajo que las cadenas de amilopectina son responsables por los fenómenos de retrogradación que se generan a largo plazo, mientras que las de amilosa se relacionan con los cambios a tiempos más cortos.³⁸

3.1 Caracterización del almidón nativo

3.1.1 Secado isotérmico

A partir del ensayo de secado se determinaron la máxima pérdida de humedad (Leq) y el tiempo necesario para llegar a la misma (tmax) (**Tabla 3**).

Tabla 3. Máxima pérdida de peso (%) de AN almacenado a 30, 60 y 90%HR secado a 60 y 105°C, junto al tiempo máximo (min) para alcanzar la misma.

	Leq (%)		tmax (min)	
	T=60°C	T=105°C	T=60°C	T=105°C
30% HR	3,0	8,6	25,0	27,8
60% HR	7,2	12,0	44,6	33,4
90% HR	13,1	17,2	77,0	35,8

Como era de esperar, se demostró que a mayor HR de almacenamiento mayor fue la Leq y el tmax. Como se observa en la **Figura 9**, las curvas de secado se modificaron notablemente en función de la humedad de almacenamiento del AN. Los valores de Leq resultaron mayores a 105°C que a 60°C, lo cual es coherente ya que al haber mayor temperatura hubo mayor fuerza impulsora para la pérdida del agua. La **Figura 10** muestra la comparación de las curvas de secado a 60 y 105°C para cada material estudiado. A su vez, se observó que a mayor temperatura mayor fue la pendiente, por lo tanto, se llegó a un mismo valor de pérdida de humedad en menor tiempo.

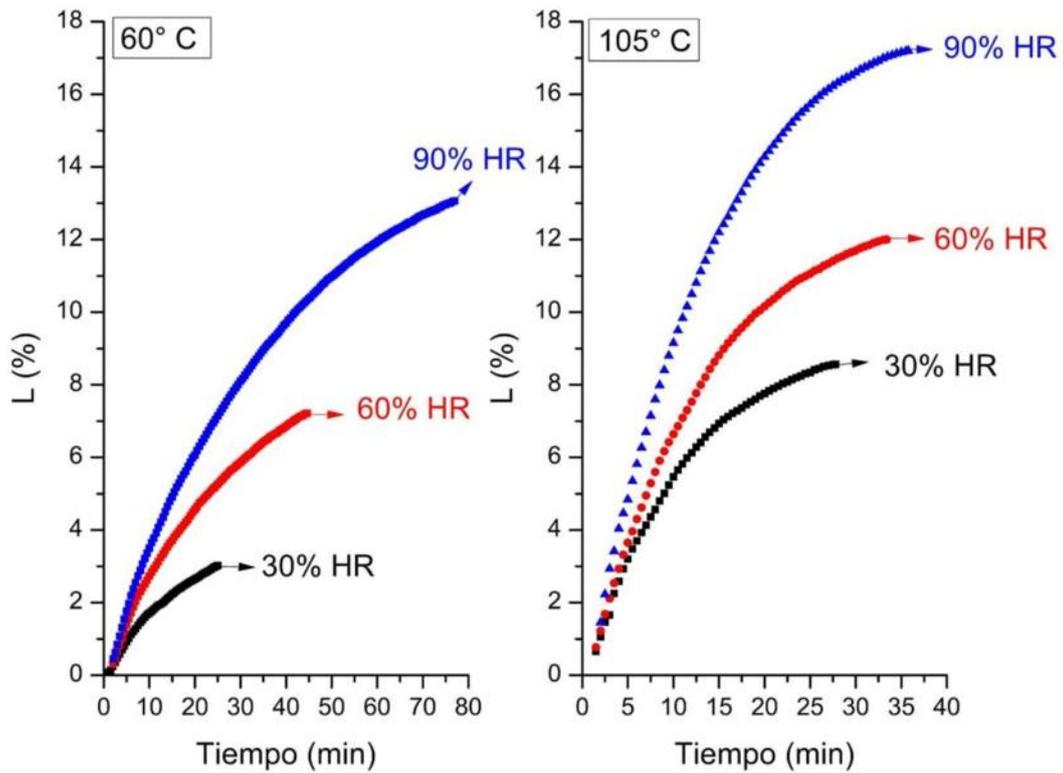


Figura 9. Curvas de secado a 60°C (izquierda) y 105 °C (derecha) de almidón nativo almacenado a 30, 60 y 90% de humedad relativa.

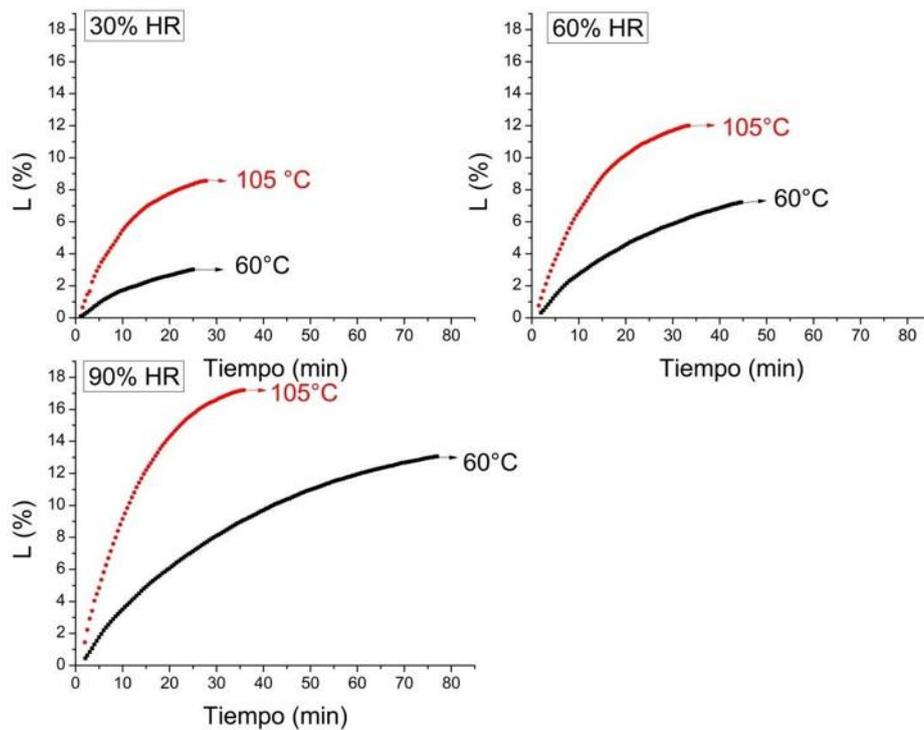


Figura 10. Curvas L(%) vs tiempo (min) para cada AN a 30, 60 y 90 %HR a la temperatura de secado 60°C y 105°C.

A partir de la pérdida de peso de equilibrio a 105°C se calculó el contenido de agua total de la muestra almacenada a cada humedad. Para el material almacenado a cada HR se restó la pérdida de peso de equilibrio a 105°C al correspondiente valor a 60°C y se consideró a dicho valor como el contenido de agua remanente en la muestra luego del secado a 60°C. Este procedimiento permitió calcular el contenido real de plastificante de cada formulación (**Tabla 2**) y la cantidad de agua a adicionar en el sistema Form4 para mantener una composición en peso 70/30 AN/plastificante con proporción en peso 85/15 de GL/H₂O como plastificante.

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el ensayo SEM se determinó el tamaño de grano promedio de AN, el cual fue $13 \pm 4 \mu\text{m}$, determinado a partir de la **Figura 11**. Además, en la misma se observa una gran diversidad de tamaños y formas de grano (redonda, elíptica, ovalada, entre otros), siendo estos lisos y sin presencia de fisuras.

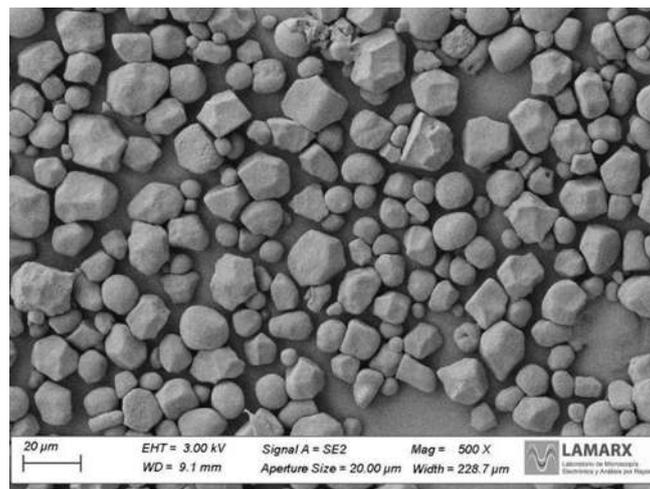


Figura 11. Micrografía SEM de AN 1.00 K X.

3.1.3 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

A partir del espectro de FTIR del AN (**Figura 14**) se pudo calcular el contenido de amilosa siguiendo la metodología de Fertig y col.²⁰, el cual resultó en 41,3% m/m.

3.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la curva de TGA del AN (**Figura 12**) se observa una caída abrupta correspondiente a la degradación del almidón. La pérdida de masa del AN fue del 71%, a una temperatura de degradación térmica de $319,8 \pm 0,2$ °C.

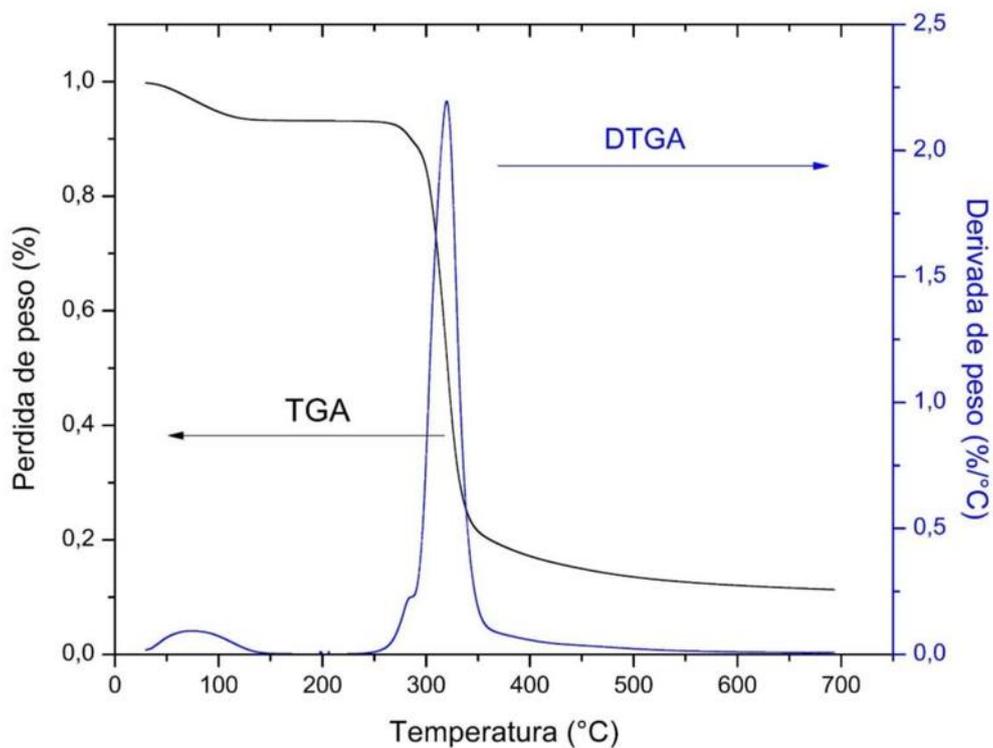


Figura 12. Curva de TGA y DTGA del AN.

3.2 Caracterización del TPS

3.2.1 Morfología

3.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la **Figura 13** se presentan micrografías SEM de la superficie crio-fracturada del TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4.

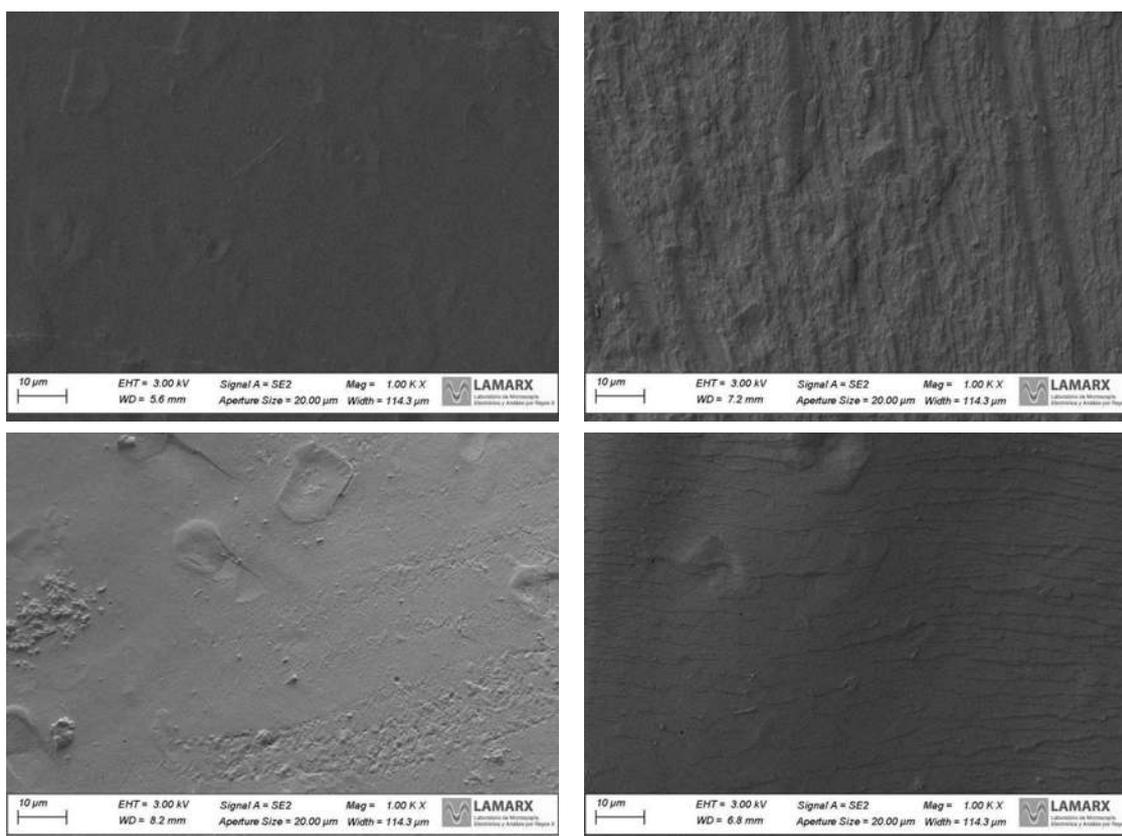


Figura 13. Micrografías SEM de TPS1 (A), TPS2 (B), TPS3 (C) y TPS4 (D).

Se observó que a diferencia del AN (**Figura 11**), en donde se apreciaban granos definidos, el TPS presentó una fase continua. Esto se debe a que el plastificante penetró en los granos del AN y destruyó los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de almidón³¹, en condiciones de temperatura, presión y cizalladura. En todos los casos, la superficie de fractura presentó irregularidades.

Tanto en el TPS1, como en el TPS3 y TPS4 se observaron granos residuales de AN debido a una incompleta desestructuración durante el proceso de extrusión²⁰. Esto pudo deberse a que la red de almidón se puede deformar fácilmente sin ruptura, ya que las moléculas de plastificante son más pequeñas y más móviles que las moléculas de AN³¹. La presencia de granos residuales de AN en el TPS se pudo afirmar ya que se corroboró que estas heterogeneidades coincidían con el tamaño del mismo (9-17 µm), calculado anteriormente.

Por otro lado, de la **Figura 13** se puede observar que el TPS2 presentó gelatinización completa. Por lo tanto, el TPS que se procesó con AN preacondicionado a 60 humedad relativa resultó ser el único sin gránulos residuales en su estructura.

Se apreció que el TPS4 contenía mayor cantidad de granos residuales de almidón comparado con el TPS1. Considerando que el primero fue el único que se preparó con AN seco y presentaba una humedad remanente menor, contenido de plastificante real menor, los datos fueron consistentes debido al rol del mismo en el proceso de extrusión reactiva. Además, según Newton da Silva y col³⁹ un aumento en la temperatura de secado aumentaba la temperatura de gelatinización de los gránulos de almidón.

En conclusión, el preacondicionamiento del AN a 60% de humedad relativa fue el óptimo para obtener gelatinización completa.

3.2.2 Análisis químico y estructural

3.2.2.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Como se puede apreciar en la **Figura 14**, se obtuvieron espectros FTIR de los distintos TPS analizados. Para su mejor visualización y comparación, se los superpuso, identificando los principales picos relacionados con los grupos funcionales.

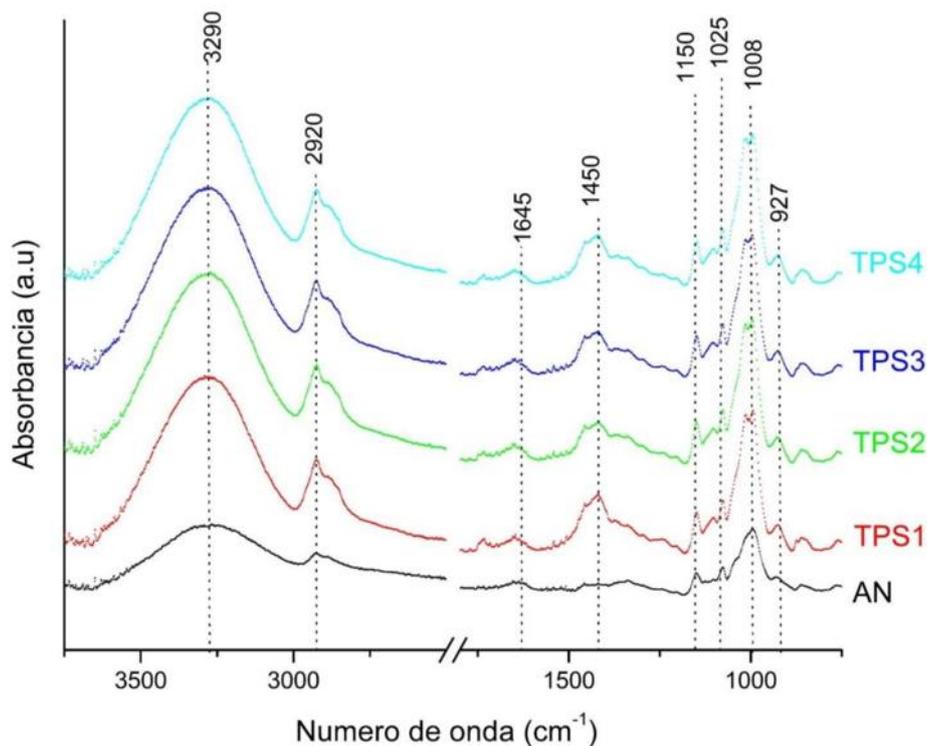


Figura 14. Espectros de FTIR de AN, TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4.

En todos los espectros (incluido el del AN) se observó un pico a 3290 cm^{-1} , asociado a las vibraciones correspondientes a los estiramientos de los grupos O-H. A 2920 cm^{-1} , la absorbancia se correspondió a las vibraciones de extensión del C-H. Además, a 1645 cm^{-1} se encuentra una banda de flexión del O-H del agua. El pico aproximadamente a 1450 cm^{-1} se atribuye al glicerol, siendo este despreciable en el espectro del AN y más intenso en el del TPS. La banda entre 1020 y 1030 cm^{-1} se atribuye al estiramiento C-O del grupo C-O-C en el anillo de anhidroglucosa y el pico a 1150 cm^{-1} al estiramiento C-O del grupo C-O-H. Por último, las bandas localizadas en 1008 cm^{-1} y 927 cm^{-1} se relacionan con las frecuencias de estiramiento de los enlaces de C-O en las cadenas de C-O-C y la vibración de estiramiento del anillo de piranosa, respectivamente.⁴⁰⁻⁴³

Todas las mezclas presentaron bandas de absorción a longitudes de onda similares, es decir, se observó una similitud entre los espectros para los TPS en función del contenido de plastificante. Esto sugiere una interacción entre el plastificante y el almidón del tipo físico, pero no químico⁴⁰.

De acuerdo con Seligra y col.⁴⁴, el cociente de intensidades de los picos asociados a los estiramientos de O-H (3290 cm^{-1}) (H_{3300}) y de C-O del grupo C-O-H (1150 cm^{-1}) (H_{1150}) brinda información acerca de la cantidad de grupos O-H disponibles (**Tabla 4**).

Tabla 4. Cantidad de grupos O-H de cada material en estudio.

Material	AN	TPS1	TPS2	TPS3	TPS4
H_{3300}/H_{1150}	3,51	5,99	5,77	6,13	5,8

De los resultados obtenidos en la **Tabla 4**, se observó que la cantidad de grupos O-H presentes en los TPS en estudio resultó mayor a la del AN y sin diferencias significativas entre ellos.

3.2.2.2 Difracción de rayos x (DRX)

A partir de la técnica de DRX se obtuvieron difractogramas del AN, TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4 (**Figura 15**). Análogamente a lo realizado en los espectros de FTIR, se los superpuso para facilitar su análisis.

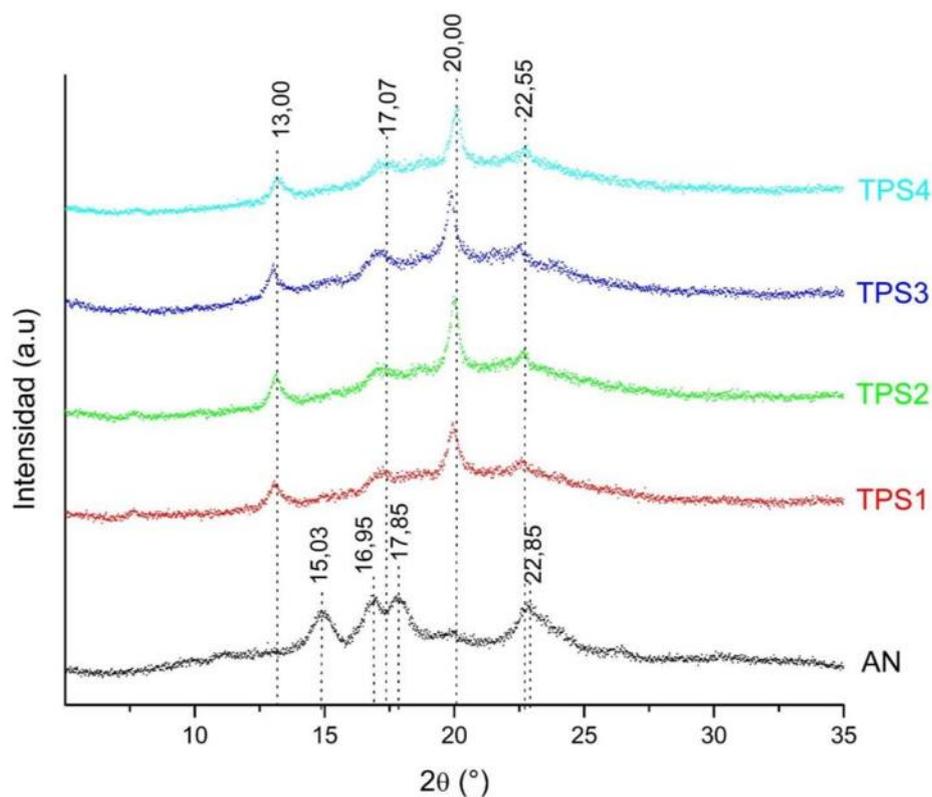


Figura 15. Difractogramas del AN, TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4.

Los AN tienen diferentes patrones de DRX, conocidos como formas A, B y C. Estos dependen de la fuente de la cual provienen, y en el caso del AN en estudio, proveniente del maíz, suele tener difractogramas del tipo A correspondiente con estructuras de seis hélices dobles. Cuando se desestructuran los gránulos del AN debido al proceso de gelatinización, la amilosa puede cristalizar en diferentes estructuras cristalinas, conocidas como: Va, Vh y Eh. Por su parte, la amilopectina cristaliza en la forma tipo B durante el proceso de retrogradación²⁰.

En la **Tabla 5** los picos con mayor intensidad del difractograma del AN se observan en las posiciones 2θ : $15,03^\circ$, $16,95^\circ$, $17,85^\circ$ y $22,85^\circ$ (**Figura 15**). Los mismos picos/posiciones fueron encontrados en el trabajo de Zobel⁴⁵. Éstos corresponden a una estructura cristalina de tipo A, característica de almidones obtenidos a partir de cereales, como lo es el almidón de maíz.

Tabla 5. Posiciones de los picos característicos de DRX de los materiales en estudio.

	2θ (°)			
AN	15,03	16,95	17,85	22,85
TPS1	13	17,07	20,03	22,55
TPS2	13,13	17,05	20,01	22,71
TPS3	13,03	17,09	19,87	22,55
TPS4	13,19	17,35	20,07	22,81

Observando los difractogramas pertenecientes a los TPS (**Figura 15**), se pudo apreciar que los picos característicos de la estructura cristalina del almidón de maíz se transformaron en picos situados en 2θ : 13° , $17,07^\circ$, $20,03^\circ$ y $22,55^\circ$ aproximadamente (**Tabla 5**). No se encontraron diferencias entre las posiciones de los picos de los TPS en estudio. Se notaron dos picos intensos en 2θ : 13° y 20° aproximadamente, que no se observaron en el espectro del AN. Esto concuerda con lo expuesto por Guarás y col.²⁰ y se atribuyen a una estructura de tipo Vh. Mientras que los que aparecen en 2θ : $17,07^\circ$ y $22,55^\circ$ aproximadamente, se asocian a una estructura de tipo A. Este tipo de estructuras pueden deberse a una gelatinización incompleta del almidón, como se observó con el ensayo SEM^{46,47}.

En la **Figura 15** se observa que las películas de TPS presentaron una reducción significativa en la intensidad de los picos característicos del AN, como consecuencia de la destrucción parcial de la estructura cristalina en el proceso de extrusión. De todos modos, la presencia de los picos indica que el material aún presentaba cierto grado de cristalinidad⁴⁰.

Con el fin de analizar la influencia del preacondicionamiento del AN a diferentes HR sobre la cristalinidad, se calculó X_c a partir de la **Ecuación 1**. En la **Tabla 6** se observan los valores obtenidos para cada TPS.

Tabla 6. Porcentaje de cristalinidad de los TPS en estudio.

Material	TPS1	TPS2	TPS3	TPS4
X_c (%)	10,82	11,90	11,09	10,51

De la **Tabla 6** no se observa una diferencia significativa en X_c entre los TPS. Los valores obtenidos resultaron mayores a los encontrados en literatura^{47,48}. Esto puede deberse al cambio físico-químico del AN con el tiempo. Este proceso, llamado retrogradación, se basa en el reordenamiento de las cadenas poliméricas en dominios cristalinos después de haber pasado por el proceso de gelatinización⁴⁹.

3.2.3 Caracterización térmica

3.2.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las temperaturas de máxima velocidad de degradación térmica de los materiales se obtuvieron a partir de la técnica TGA. En la **Figura 16** se observan las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura, en negro, y su derivada con respecto a la temperatura (DTGA), en color, del TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4.

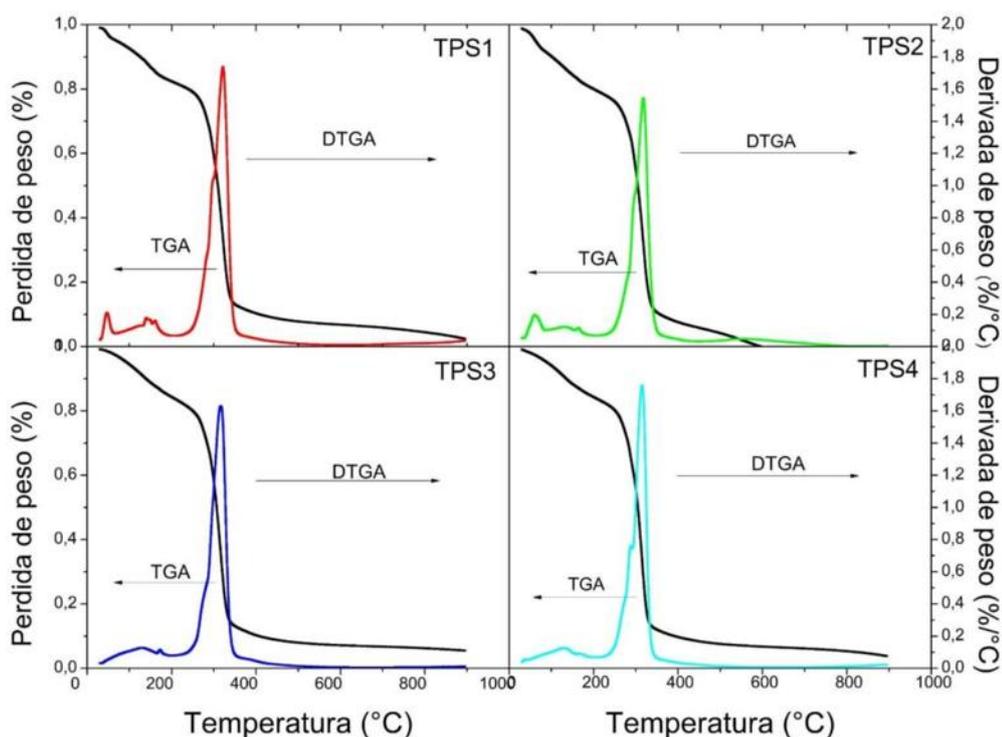


Figura 16. Curvas de TGA y DTGA del TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4.

En las curvas de TGA del TPS, se observan tres cambios de pendientes correspondientes a la evaporación/deshidratación del agua (Etapa 1), la degradación de glicerol y ácido esteárico (Etapa 2) y la degradación del AN (Etapa 3), respectivamente²⁰. En la **Tabla 7** se presentan los valores de T_m , para los TPS en estudio, obtenidos a partir de las posiciones de los picos de los gráficos de DTGA. Cabe destacar que el fin de la Etapa 2 se superpone con el inicio de la Etapa 3.

Tabla 7. Temperaturas de inicio (T_i) y fin (T_f) de cada etapa de degradación térmica junto a la temperatura de máxima velocidad de degradación térmica (T_m) para los TPS en estudio.

Material	Etapa de degradación térmica	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
TPS1	1	30,0	180,3	140,7
	2	251,9	287,8	303,1
	3	283,3	356,2	321,6
TPS2	1	30	175,4	131,3
	2	251,1	284,2	300,7
	3	284,2	352,6	318,1
TPS3	1	30,0	183,7	130,7
	2	250,2	287,7	287,8
	3	287,7	347,9	316,8
TPS4	1	30,0	185,5	130,0
	2	246,4	277,4	288,3
	3	277,4	346,8	314,8

Comparando el comportamiento del AN antes y después de la gelatinización, se observó que su estabilidad térmica no varió significativamente. Se apreció un leve aumento de la T_m en el TPS1 con respecto al AN, y una leve disminución del resto de los TPS (**sección 3.1.4**).

En la **Tabla 7** no se observa una tendencia clara entre las temperaturas de los TPS en cada etapa de degradación térmica y el contenido de plastificante. Se encontraron variaciones de temperatura en cada etapa menores al 7%, por lo que, estas discrepancias resultaron insignificantes. Por lo tanto, el proceso de degradación térmica de los componentes no presentó variaciones significativas con el contenido de plastificante.

3.2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A partir de los ensayos de DSC de los TPS en estudio se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada material. La transición vítrea es una transición de fase de segundo orden que ocurre en un rango de temperaturas. Cuando la temperatura se encuentra por encima de esta transición termofísica, la amilosa y la amilopectina tienen energía suficiente como para realizar movimientos moleculares a gran escala. Por otro lado, cuando la temperatura se encuentra por debajo de la T_g , la movilidad de largo alcance de la amilosa y la amilopectina se detiene⁵⁰.

En la **Figura 17** se observa el valor de T_g del TPS1 y la metodología para calcular la misma, la cual fue la utilizada por Guarás y col.²⁰.

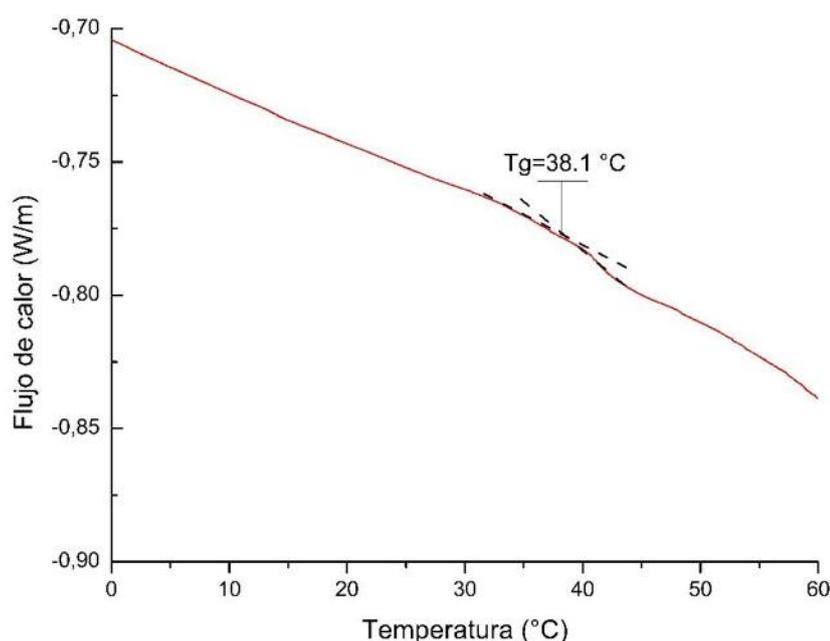


Figura 17. Curva de DSC del TPS1 mostrando la metodología para calcular la T_g .

Análogamente, en la **Figura 18** se presentan las restantes curvas de DSC de todos los TPS en estudio, en donde se aprecia que todas las muestras mostraron un comportamiento similar.

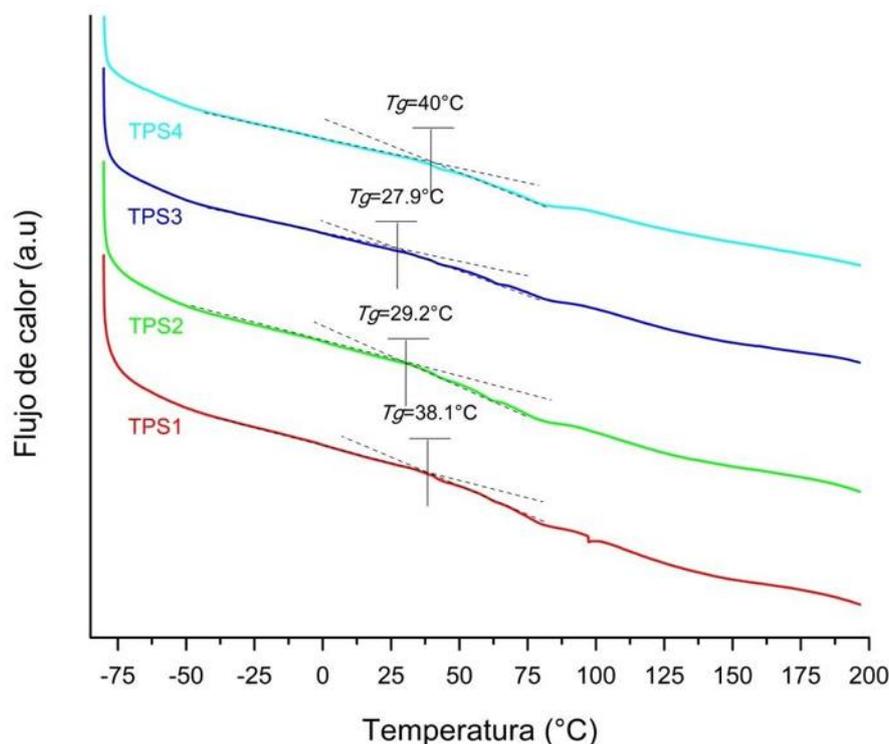


Figura 18. Curvas de DSC de los TPS en estudio mostrando la metodología para calcular la T_g .

Los valores de T_g resultaron consistentes con los encontrados en bibliografía²². Según Bhandaria y Howes⁵¹, la T_g predicha para el AN es de 243 °C. En la **Figura 18** se observa que los valores de T_g obtenidos para los TPS resultaron menores al predicho para el AN. Esta caída de la T_g , según Yachuan Zhang y J. H. Han⁵², se debe al pequeño tamaño de las moléculas de glicerol ya que estas pueden ubicarse fácilmente entre las cadenas de almidón y alterar las interacciones poliméricas intermoleculares. Además, el contenido de agua aumenta la movilidad de las cadenas haciendo que la T_g disminuya^{20,35}.

Comparando los valores de T_g de los distintos TPS, se observa que a mayor contenido de humedad inicial del AN, menor resultó dicha temperatura. Estos resultados fueron consistentes con lo dicho anteriormente.

3.2.4 Interacción con el agua

3.2.4.1 Contenido de humedad (CH)

En la **Figura 19** se observan los valores de CH de cada material.

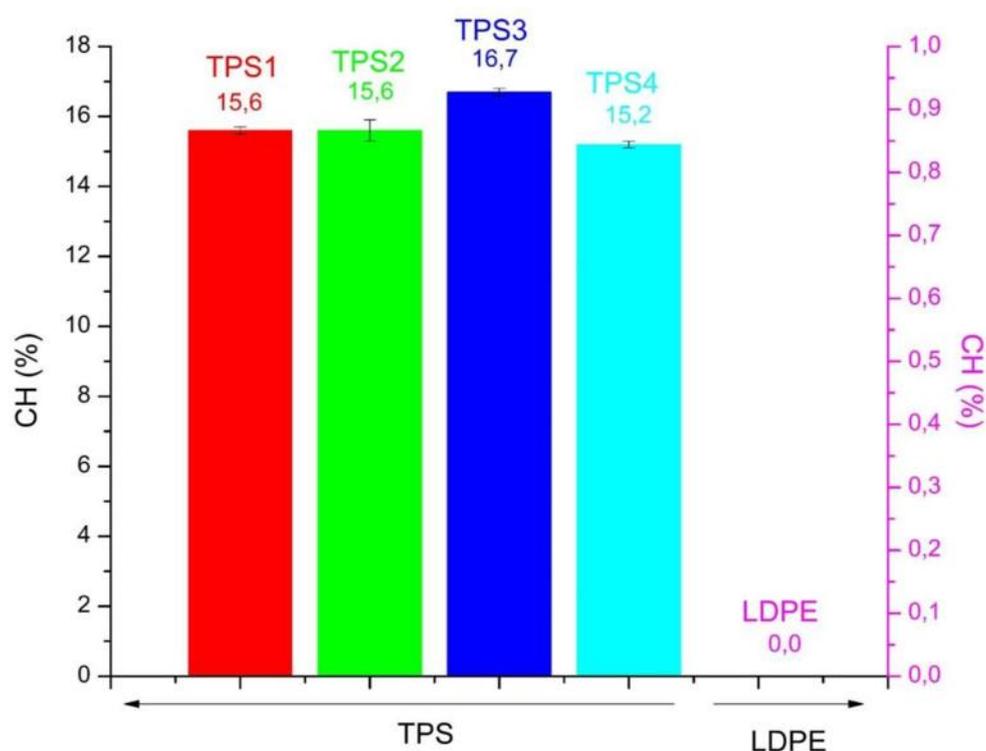


Figura 19. Contenido de humedad de cada material en estudio (TPS1, TPS2, TPS3, TPS4 y LDPE).

Las diferencias en CH no fueron significativas en función del contenido de plastificante real de cada material analizado (**Tabla 2**). Se observó un leve incremento de CH en función del preacondicionamiento del AN a mayores humedades relativas. Según Pandey y col.⁵³ la mayor sensibilidad a la humedad se debió a que la plastificación generó un aumento en la movilidad de las cadenas a temperatura ambiente, lo cual provocó la ruptura de las interacciones por puente de hidrógeno entre las cadenas de almidón, exponiendo así sus grupos hidroxilo y facilitando su interacción con las moléculas de H₂O. Debido a esto aumentó la hidrofiliicidad de la matriz de almidón.

Como ya se mencionó, el LDPE es uno de los materiales más comúnmente utilizados para la producción de cobertores agrícolas. Comparando los resultados obtenidos, se observó que el LDPE tenía un valor de CH significativamente más bajo que los TPS. Según Gutierrez y col.²², cuanto menor es el contenido de humedad más limitado está el crecimiento microbiano, por lo cual los resultados de CH para el TPS serían desfavorables para su utilización como acolchados agrícolas.

3.2.4.2 Absorción de humedad (AH)

Se realizaron ensayos de AH para evaluar el comportamiento de los films de TPS frente a la humedad ambiente. Este análisis fue relevante debido a que la AH inicia la retrogradación del almidón haciendo que cambien las propiedades de las películas de TPS, produciendo opacidad, rigidez, entre otras^{54,55}.

En la **Figura 20**, se observan los datos obtenidos del ensayo de AH a cada tiempo de medición.

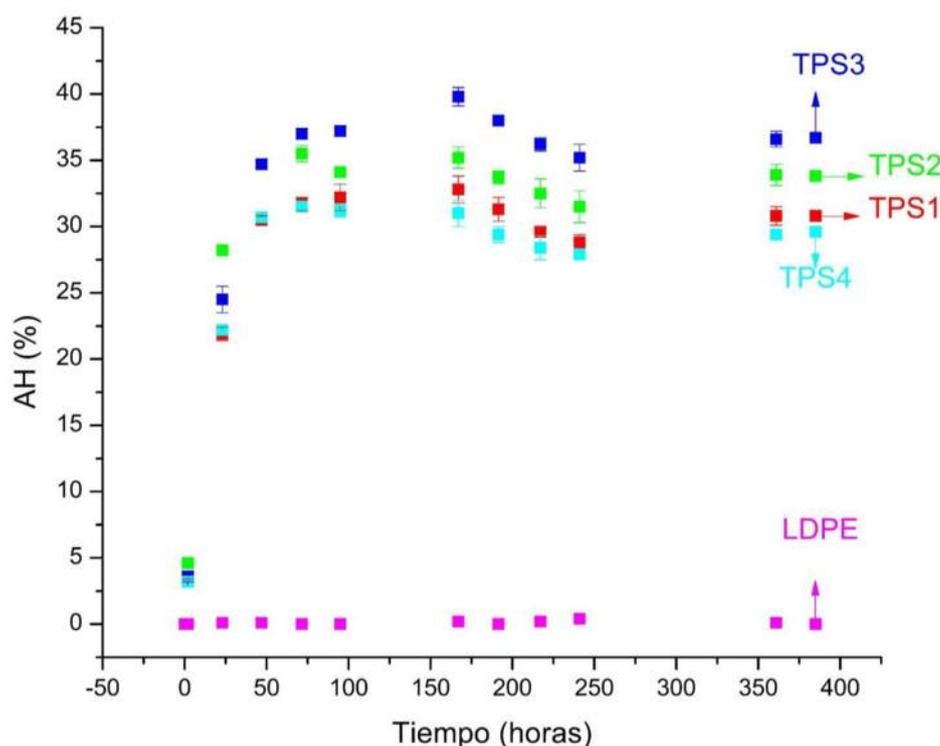


Figura 20. Curvas de absorción de humedad (%) en función del tiempo (horas) para los TPS y el LDPE en estudio.

Para el caso de las películas de TPS, se apreció un aumento significativo del AH durante las primeras 48 horas, seguido de una meseta en donde no se observaron grandes cambios. Este comportamiento fue similar al encontrado en bibliografía, y se debe a que tanto el AN como el glicerol son ambos compuestos hidrofílicos, por lo que, inicialmente adsorben humedad conllevando a un aumento de peso^{47,56}. En otras palabras, se produce un aumento en el volumen libre debido a aumentos en el contenido de H₂O. Algunas interacciones de enlace de hidrógeno AN-AN fueron reemplazadas por interacciones AN-H₂O, creando una red más abierta y, debido a un mayor aumento del contenido de agua, las muestras se volvieron maleables⁵⁴.

Comparando las curvas para los distintos TPS, se pudo observar que, a mayor contenido plastificante real (**Tabla 2**), mayores valores de AH. Esta tendencia también se aprecia en la **Figura 21**, donde se presentan los valores de AH_{eq} para cada TPS y el LDPE. Este valor representa la mayor AH registrada para cada muestra, obtenida una vez alcanzado el equilibrio. El tiempo de equilibrio se correspondió con el tiempo al cual los valores registrados de AH variaron menos de un 0,001%, y su valor fue de 385 horas (16 días). El comportamiento antes descrito resultó ser el esperado de acuerdo con la relación entre plastificante e hidrofiliidad, cuanto mayor era el contenido de agua debida al preacondicionamiento del AN a distintas HR, mayor absorción de humedad⁵³.

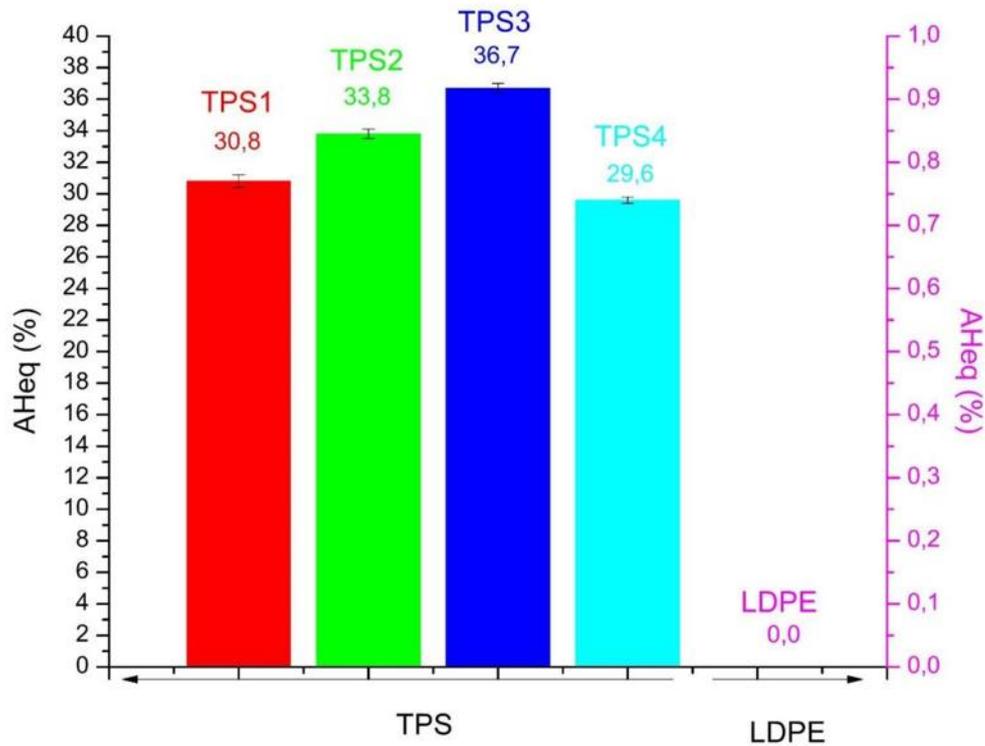


Figura 21. Absorción de humedad equivalente de cada material en estudio (TPS1, TPS2, TPS3, TPS4 y LDPE).

Para el uso del TPS como cobertor agrícola, lo óptimo es que la AH sea la menor posible ya que ésta afecta a las propiedades mecánicas y estimula la retrogradación. En la **Figura 21**, se observa que el LDPE no absorbió agua durante el ensayo.

3.2.4.3 Solubilidad (S)

A partir de la **Ecuación 4**, se obtuvieron los porcentajes de S que se observan en la **Figura 22**.

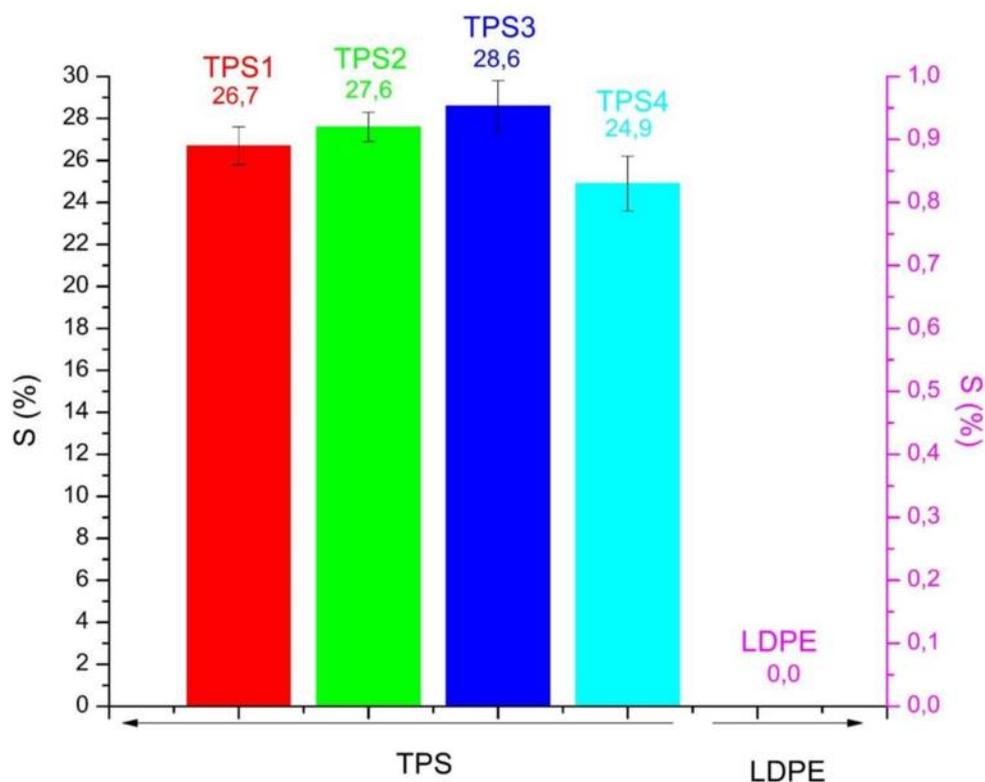


Figura 22. Solubilidad de cada material en estudio (TPS1, TPS2, TPS3, TPS4 y LDPE).

Los resultados obtenidos son coherentes con lo planteado por Pandey y col.⁵³, explicado en los ensayos de CH y AH. Se observó que el porcentaje de S aumentó con el contenido de plastificante real de las formulaciones de TPS (**Tabla 2**).

No se encontró una diferencia significativa entre los rangos de solubilidad del TPS1, TPS2 y TPS3. Por otro lado, se pudo apreciar que la S del TPS4 resultó ligeramente menor, ya que su porcentaje de plastificante fue significativamente menor. Los valores de S obtenidos fueron consistentes con los encontrados en bibliografía^{8,22}. Según Luchese y col.⁵⁷, los TPS presentaron una baja S a 25° C. Esto lo asociaron a la presencia de fuertes enlaces intermoleculares entre las cadenas de AN, las cuales impidieron la disociación del TPS.

Según González Seligra y col.²¹, la estructura cristalina es mucho más difícil de solubilizar en agua que la amorfa, por lo tanto, a mayor X_c menor S. Esta tendencia no se observa en los TPS en estudio. En este sentido, la cantidad de plastificante real de la formulación produjo mayor efecto sobre S que el X_c .

Para el uso como cobertores agrícolas, se busca obtener la mínima solubilidad posible. Como se observa en la **Figura 22**, el LDPE tiene una S nula. Esta es una de las razones por las cuales se utiliza este material para tal uso.

3.2.4.4 Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

Se realizó el ensayo de WVP y a partir de la **Ecuación 5** se obtuvieron los datos que se presentan en la **Figura 23**.

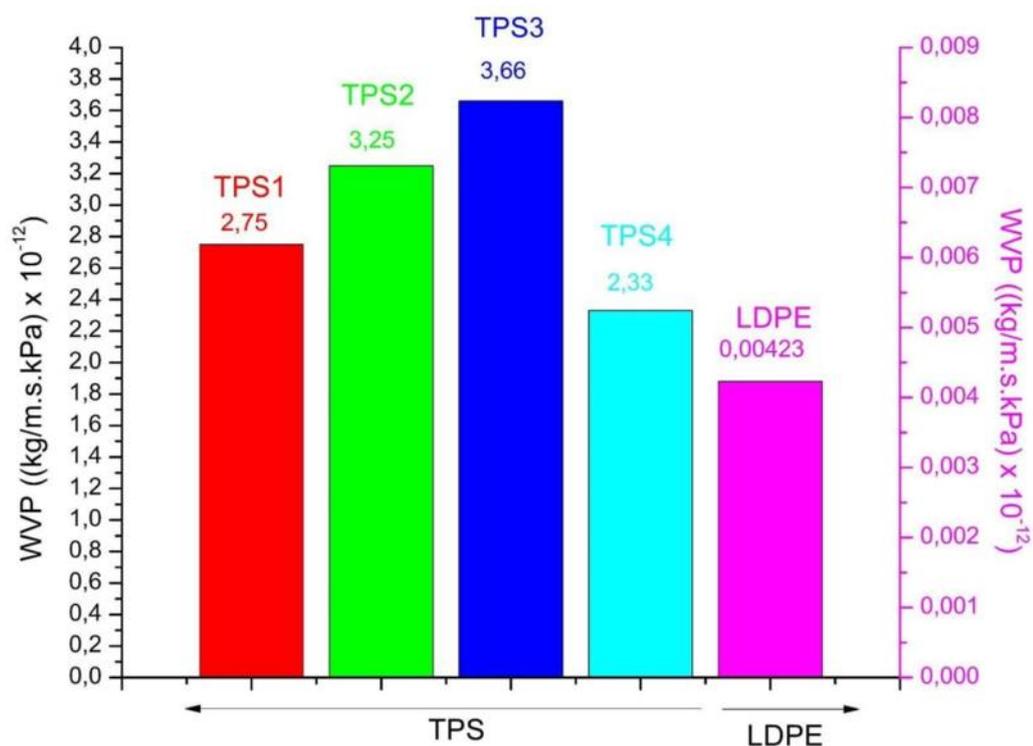


Figura 23. Permeabilidad al vapor del agua de cada material en estudio (TPS1, TPS2, TPS3, TPS4 y LDPE).

Se observó que, a mayor contenido de plastificante real (**Tabla 2**), mayor resultó la WVP. Estos resultados fueron coherentes según lo expuesto por Nafchi y col.³¹. Según Zhang y Han⁵², el plastificante favorece la transmisión de vapor de agua. Al aumentar el contenido de plastificante, las fuerzas cohesivas entre las cadenas de polímero se redujeron, incrementando el volumen libre y facilitando la movilidad de las mismas, mencionado en la sección **3.2.4.1**. Debido a esto, las moléculas de agua difundieron más fácilmente provocando un aumento en la WVP⁵⁸. Los valores obtenidos en el ensayo se corresponden con los informados por Merino y col.⁸.

Relacionando la propiedad en estudio con el uso de cobertores agrícolas, Ma y col.⁵⁹ concluyeron que cuanto menor es la WVP de la película de acolchado, las condiciones de humedad para el crecimiento de los cultivos son mejores. Además, una baja WVP permite intervalos de riego más prolongados y ahorros de agua⁸. Las películas de TPS no son consideradas buenas barreras al vapor de agua, ya que tienen un alto valor de WVP debido a la alta hidrofiliidad que tienen estos materiales^{50,59}.

En la **Figura 23** se observa que el valor de WVP del LDPE resultó mucho menor a los del TPS debido a su débil interacción con el agua y su naturaleza hidrofóbica. El LDPE es un material que impide la transferencia del vapor de agua, por lo tanto, aumenta la humedad del cultivo y favorece su crecimiento. Por otro lado, con relación a los cobertores biodegradables, el TPS4 resultó ser el material con menor WVP. Bilck y col.²¹ obtuvieron buenos resultados para cobertores biodegradables de almidón/Poli(Butilén Adipato-co-Tereftalato) (PBAT) a pesar de que los mismos tenían una permeabilidad de 100 a 250 veces superior a la del PE.

A pesar de que es muy importante que la WVP sea lo suficientemente pequeña para reducir las pérdidas de humedad por evaporación, especialmente en áreas secas y no irrigadas, no se encuentran valores estandarizados de esta propiedad para el uso de cobertores agrícolas²¹.

3.2.5 Reometría capilar

Se realizó el ensayo de reometría capilar para determinar los parámetros de la ley de potencia y con ello, analizar la influencia del contenido de plastificante real de las películas de TPS. En la **Figura 24** se observan curvas de $\log(\text{ViscRe})$ vs $\log(\text{SRRe})$ típicas de un fluido pseudoplástico, en donde ViscRe disminuye al aumentar la SRRe. Este comportamiento es modelado por la Ley de la Potencia (**Ecuación 6**).

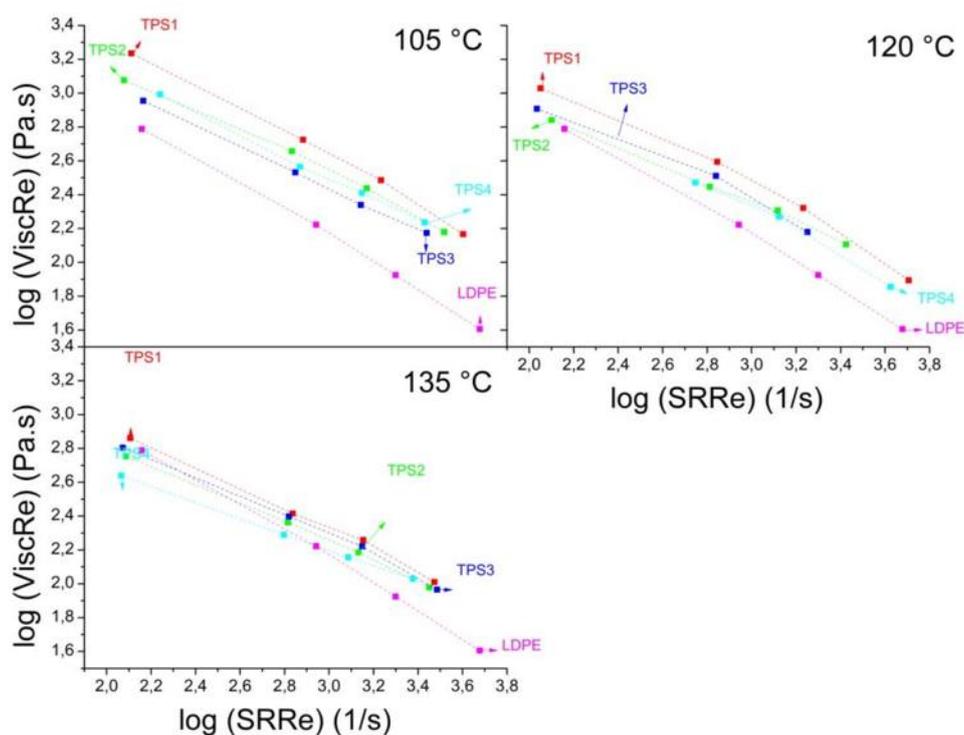


Figura 24. Curvas de $\log(\text{ViscRe})$ vs $\log(\text{SRRe})$ a 105, 120 y 135 °C de los TPS en estudio.

En la **Tabla 8** se observan los valores de k y n correspondientes a la Ley de la Potencia a 105, 120 y 135 °C para los TPS. En el caso del LDPE, se realizó el ensayo únicamente a 190 °C. Dichos parámetros se determinaron mediante regresión lineal a partir de las curvas de la **Figura 24**.

Tabla 8. Parámetros de Ley de la Potencia (k y n) a 105, 120 y 135 °C de los TPS en estudio, y a 190°C del LDPE.

		105 °C	120 °C	135 °C	190 °C
TPS1	k	55392,4	28670,8	14221,3	-
	n		0,33		-
TPS2	k	23582,5	9792	8651,7	-
	n		0,42		-
TPS3	k	19446	13182,6	10580,6	-

	n		0,40		-
TPS4	k	25730,6	27504,3	3983,64	-
	n		0,27		-
LDPE	k	-	-	-	29917,1
	n	-	-	-	0,22

El factor n indica cuán sensible es el material a la SRRe, es decir, el grado de comportamiento no-newtoniano. En el caso en estudio, n es menor a uno y a valores más pequeños, mayor es la sensibilidad a los esfuerzos de corte³⁵. Observando los valores de n de la **Tabla 8** se observa que estos aumentaron con el contenido de agua, a excepción del TPS2 que resultó un poco mayor que el TPS3. Según Rodríguez-Gonzalez y col⁶⁰. a mayor contenido de agua, mayor es el índice n. Sin embargo, en este caso no se apreció una tendencia clara. Esto pudo deberse a que la relación entre n y el contenido de plastificante real es compleja, y depende, entre otras cosas, del tipo de plastificante, el historial de procesamiento y la presencia de aditivos⁶⁰.

Por otro lado, el parámetro k disminuyó con el aumento de la temperatura de ensayo. No se observa una tendencia clara entre el parámetro k y el contenido de agua.

Al igual que expresaron Aichholzer y Fritz⁶¹ y Yu y col.⁶² se observó que, con la disminución del contenido de plastificante, aumentó la viscosidad. Sin embargo, esta tendencia se encontró marcada únicamente a menores temperaturas, 105 y 120 °C. Según Aichholzer y Fritz⁶¹, la tendencia de disminución de la viscosidad al aumentar el contenido de plastificante fue menos clara al aumentar la temperatura de ensayo⁶¹. Además, como era de esperar, para un mismo TPS se observó que a menor temperatura mayor fue la viscosidad (**Figura 25**).

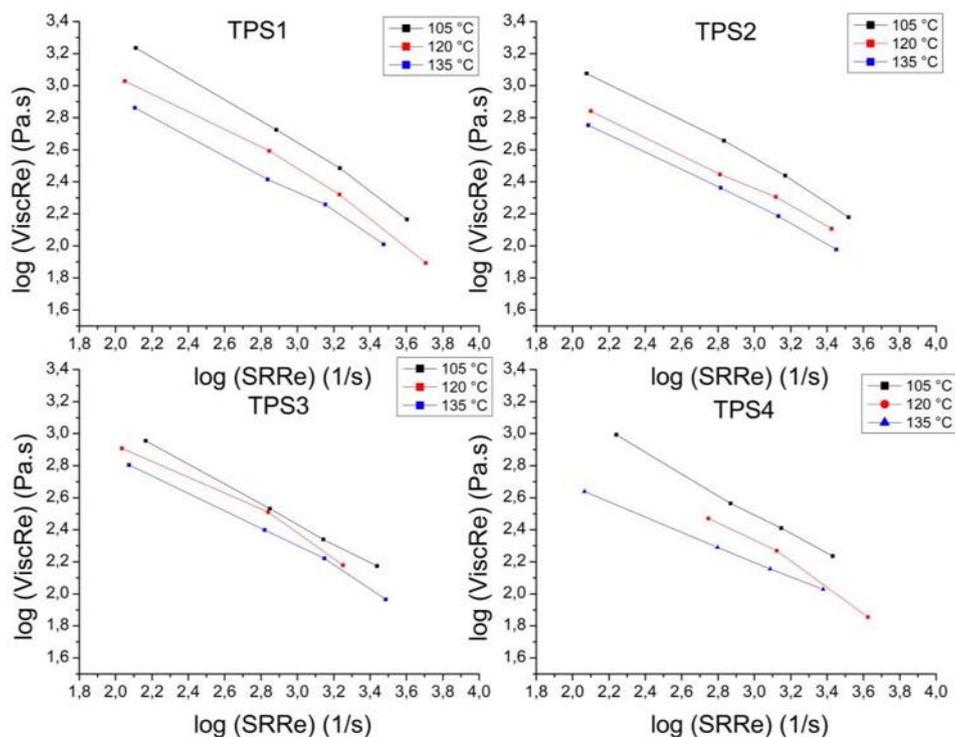


Figura 25. Curvas de $\log(\text{ViscRe})$ (Pa.s) vs $\log(\text{SRRe})$ (1/s) para cada TPS en estudio, a las tres temperaturas ensayadas (105°C, 120°C y 135°C).

Según Harper (1999)³⁵, un aumento de la temperatura genera un aumento en la movilidad de las moléculas del polímero, lo que reduce la viscosidad. Esta dependencia entre la temperatura y la viscosidad sigue un comportamiento dado por la **Ecuación 7** de Arrhenius.

Sin embargo, el TPS4 no presentó las tendencias antes descritas, el mismo tuvo un comportamiento anómalo. Esto pudo deberse a la presencia de dos efectos opuestos. Por un lado, al ser el TPS4 el bioplástico con menor contenido de agua era de esperarse que presente la mayor viscosidad. Por otro, como puede apreciarse en el apartado **3.2.3.1**, este TPS presentó las menores temperaturas de inicio de la segunda y tercera etapa de degradación, por lo que podría haberse degradado térmicamente bajo las condiciones de procesamiento provocando cadenas de AN más cortas, por ende, generando una menor viscosidad.

Según Aichholzer y col.⁶¹ la E_a de la **Ecuación 7** disminuye de forma lineal con un contenido de plastificante ascendente. En la **Tabla 9** se presentan los valores de E_a de los TPS en estudio, y se observa la misma tendencia expresada por los autores mencionados.

Tabla 9. Valores de E_a (J) de los TPS en estudio.

	Energía de activación (E_a)
TPS1	31608,9
TPS2	27023,8
TPS3	15398,5
TPS4	34452,5

3.2.6 Propiedades mecánicas

3.2.6.1 Ensayo de tracción uniaxial

Debido a que los cobertores agrícolas son sometidos a esfuerzos mecánicos y deformaciones durante su aplicación, es relevante que los mismos preserven su integridad estructural durante este proceso y, preferentemente, a lo largo de toda su vida útil^{63,64}. Es por ello que se realizó el ensayo de tracción uniaxial a los materiales en estudio. A partir del mismo se realizaron gráficos de Tensión (σ) vs Deformación (ϵ) (**Figura 26**) y se calcularon la elongación a la rotura (ϵ_r), la resistencia a la tracción (σ_r) y el módulo de Young (E). La **Tabla 10** muestra los resultados obtenidos del ensayo.

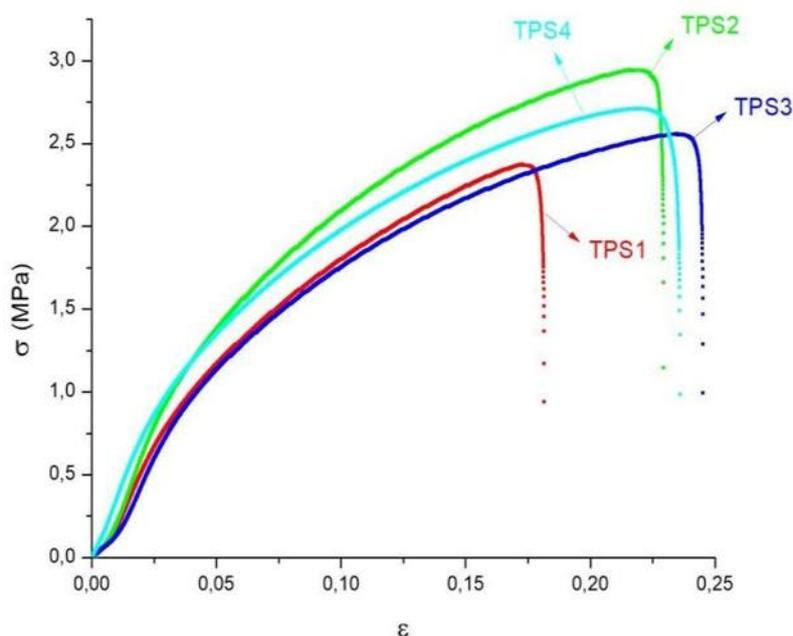


Figura 26. Curvas de Tensión (MPa) vs Deformación de los TPS en estudio.

Tabla 10. Valores de ϵ_r , σ_r y E de los diferentes TPS y LDPE.

Material	TPS1	TPS2	TPS3	TPS4	LDPE
ϵ_r (%)	$17,8 \pm 0,7$	$22,1 \pm 0,5$	$23,8 \pm 0,9$	$21,2 \pm 1,6$	290 ± 19
σ_r (MPa)	$2,43 \pm 0,04$	$2,90 \pm 0,07$	$2,61 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,6$
E (MPa)	38 ± 2	40 ± 2	33 ± 3	40 ± 2	181 ± 24

Los materiales de AN se caracterizan por ser muy frágiles, de baja rigidez y resistencia. La adición de plastificante mejora la ϵ_r reduciendo las interacciones intermoleculares entre las moléculas de AN. La movilidad de las cadenas aumenta, provocando un incremento de la flexibilidad y ductilidad del material. Sin embargo, un aumento en el contenido de plastificante provoca un aumento en X_c ⁵⁶, y según lo manifestado por Stevanic y col.⁶⁵, a mayor X_c , menor ϵ_r .

Por otro lado, la adición de plastificante reduce la σ_r y el E. Esto se debe a que el plastificante disminuye la fuerte atracción intermolecular entre las cadenas de AN, promoviendo la formación de enlaces hidrógeno entre el plastificante y el AN⁶⁶. No obstante, un aumento en X_c induce a un aumento en las propiedades en cuestión⁵⁶. A su vez, la presencia de gránulos residuales de AN afectan las propiedades mecánicas.

Según González-Seligra y col.²¹, los gránulos residuales de AN actúan como propagadores de fisuras, evitando la deformación plástica. Por lo tanto, la ausencia de los mismos provoca un aumento en la σ_r y el E.

En la **Tabla 10** se observan variaciones en las propiedades mecánicas de los TPS en estudio, sin embargo, no se observan tendencias claras en función del contenido real de plastificante concluyendo que los resultados son la consecuencia de un balance de todos los factores mencionados anteriormente.

Se concluye que las variaciones observadas en las propiedades mecánicas de las diferentes formulaciones de TPS no justifican los costos asociados al secado y control estricto de humedad del AN en métodos de producción a escala industrial.

Los valores de ϵ_r , E y σ_r , obtenidos para el LDPE resultaron mucho mayores a los valores del TPS, lo cual limita la aplicación del TPS como acolchado agrícola.

3.2.7 Biodegradación en suelo

Para el diseño de los cobertores agrícolas, la biodegradabilidad es una propiedad de suma importancia. Es por esto que se realizó el ensayo de biodegradación en suelo.

Como se mencionó en el punto **3.2.7**, para realizar el ensayo se secaron las muestras en un horno a 40 °C hasta obtener peso constante (m_0). Luego, se midió la masa en función del tiempo (cada 10 días) de las muestras enterradas, y se calculó la pérdida de peso (PM) (Figura 27). Se observó que todos los TPS presentaron tendencias similares de biodegradación.

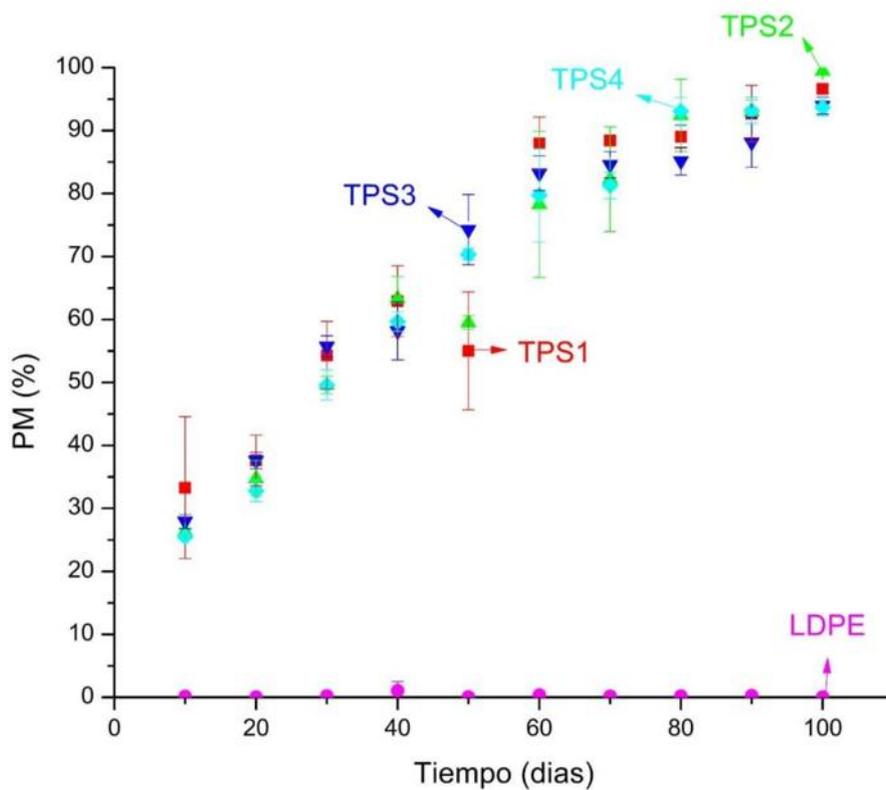
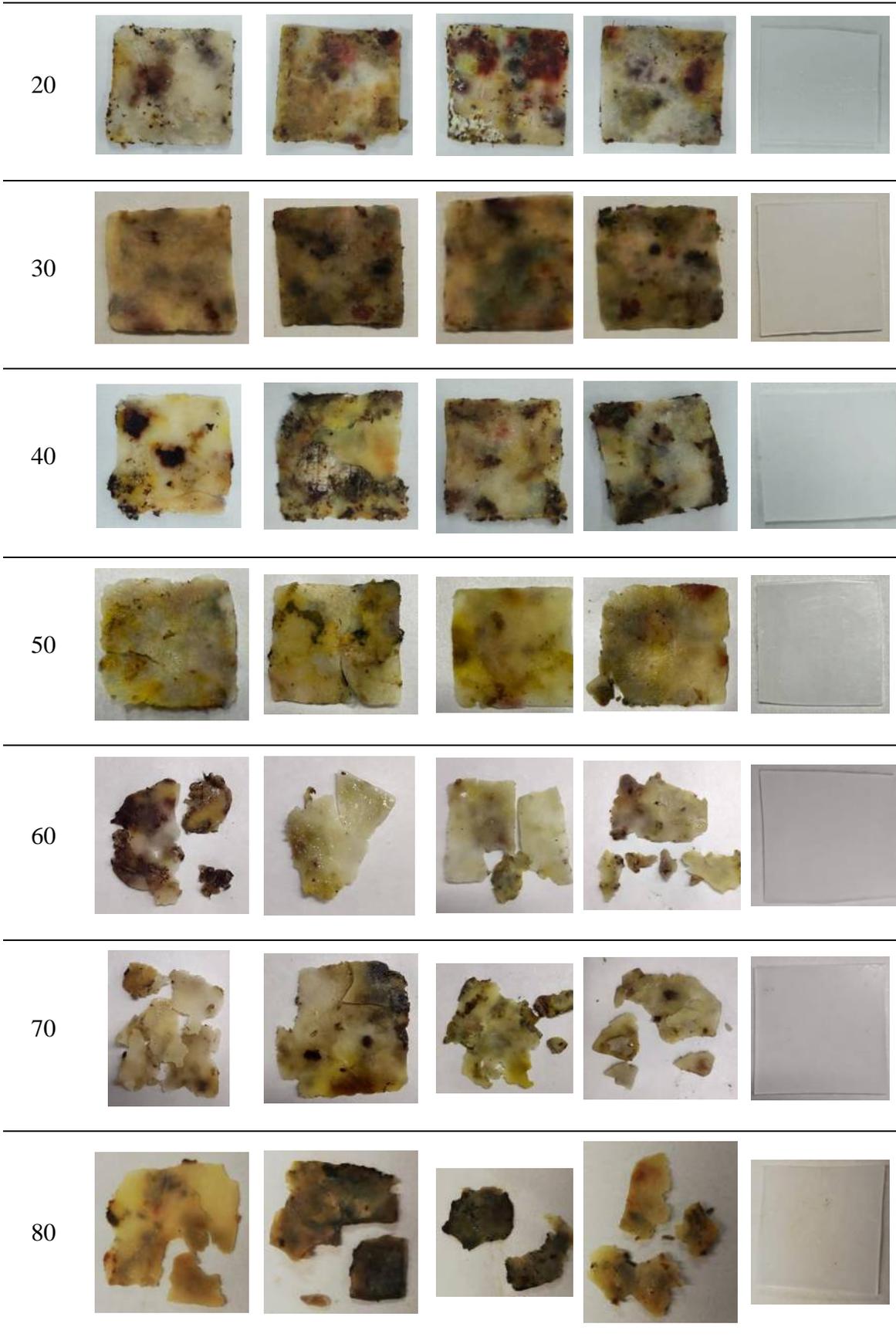


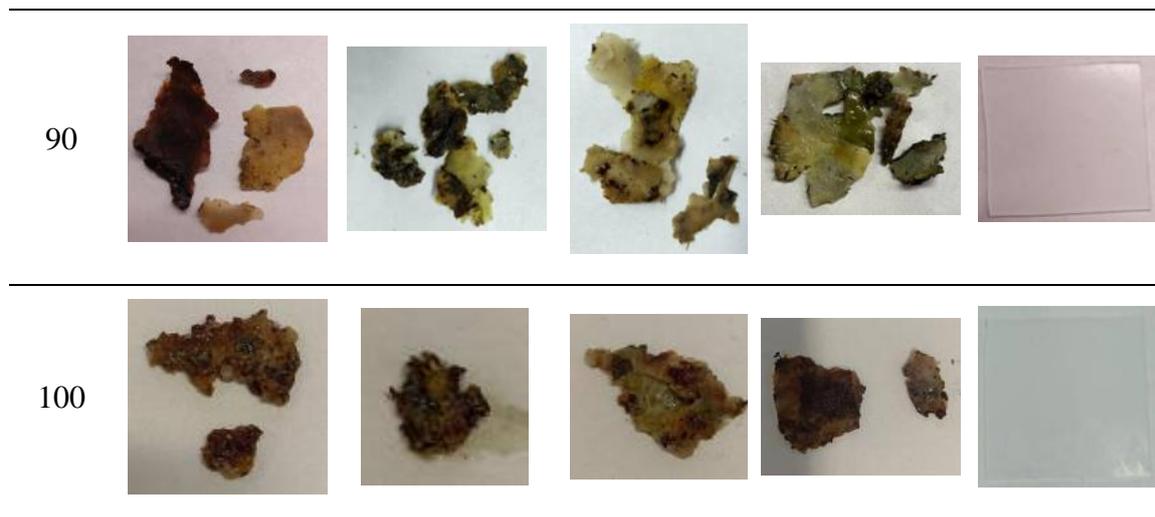
Figura 27. Curvas de PM (%) vs Tiempo (días) para los TPS en el ensayo de biodegradabilidad.

En la **Tabla 11**, se muestran fotos de las muestras una vez extraídas y lavadas con H₂O destilada.

Tabla 11. Fotografías de las muestras de TPS y LDPE durante el ensayo de biodegradabilidad.

Día	TPS1	TPS2	TPS3	TPS4	LDPE
0					
10					





Según Tănase y col.⁶⁷, el ataque de microorganismos sobre materiales plásticos se produce a través de un mecanismo complejo que se desarrolla en tres fases a partir de la alteración del sustrato. La biodegradación primaria se caracteriza por producir cambios en los grupos funcionales de un polímero sin afectar el esqueleto. En la segunda fase, degradación parcial, se degrada una sustancia polimérica fragmentándose en su volumen. Por último, la biodegradación completa implica la destrucción completa del soporte macromolecular, simultáneamente con la formación de subproductos de reacción. En la **Figura 27** se observan estas tres etapas, que se diferencian de acuerdo con las distintas velocidades a las cuales ocurren los procesos de biodegradación. Esto fue consistente con lo expuesto por Torres y col.⁶⁸.

La primera etapa transcurrió dentro de los primeros 10 días, hallándose valores de PM, en todos los casos, de 30% aproximadamente. Según Torres y col.⁶⁸ este primer mecanismo de degradación está asociado principalmente con la pérdida de glicerol. En la **Tabla 11** se observa que las muestras de TPS presentaron un leve cambio de coloración, perdiendo transparencia. Sin embargo, no se notaron grandes cambios en las dimensiones de las mismas.

La segunda etapa ocurrió a una velocidad de degradación más lenta, obteniendo una pérdida de peso entre el 60% y 70% aproximadamente. La misma sucedió entre el día 10 y 50. Según estos mismos autores, el mecanismo de degradación en esta etapa estuvo asociado con la actividad biológica presente en las macetas. En las fotografías de la **Tabla 11** se aprecia un cambio notorio en la tonalidad de las muestras a partir del día 20. Además, se notó un cambio en el dimensionamiento de las mismas. Esta variación pudo deberse a que el agua se difundió a través del TPS cuando entró en contacto con el

suelo; aumentando el crecimiento microbiano y generando hinchazón²¹. También se observaron grietas entre el día 40 y 50, en todas las muestras.

En la última etapa la velocidad de degradación descendió drásticamente. Se observó una PM entre el 95 y 100%, entre el día 60 y 100. Estos resultados concuerdan con la película de TPS reportada por Merino y col.⁶⁹. En la **Tabla 11** se observa que a partir del día 60 el tamaño de las muestras disminuyó considerablemente. Además, se observó un oscurecimiento notorio y un fraccionamiento de las películas de TPS.

Los resultados obtenidos para las tres etapas fueron similares para los cuatro TPS en estudio, independientemente del contenido de humedad inicial del AN. La diferencia en la cantidad de plastificante real de las distintas formulaciones de TPS no produjo modificaciones significativas sobre la PM.

Por último, se pudo observar que el LDPE no presentó las tres etapas antes mencionadas ya que no presentaron cambios durante los 100 días del ensayo (**Tabla 11**). Su PM resultó prácticamente cero, lo cual demuestra su lento proceso de degradación. Como ya se explicó, esta es la razón por la cual se buscan bioplásticos como alternativa para la producción de cobertores agrícolas.

3.2.8 Selección de la formulación óptima de material para su aplicación como acolchado agrícola

3.2.8.1 Método de Factores Ponderados (MFP)

Una vez obtenidas las propiedades de los TPS en estudio, se buscó el material candidato para el uso de cobertores agrícolas a partir del Método de los Factores Ponderados (MFP). Ésta es una técnica cuantitativa para la selección de materiales, en donde se consideran varias propiedades a la vez (σ_r , E, AH, etc.) y se las promedia usando distintos factores de peso o ponderación (w_i).

El MFP tiene la desventaja de tener que combinar propiedades que tienen unidades diferentes. Para resolver dicho problema se utilizó el factor de escala, el cual consiste en normalizar la propiedad para llevarlas todas dentro de un mismo intervalo numérico. Cada propiedad se escala de modo que el mejor valor tenga el 100 en el ranking. Dicho valor dependerá de la propiedad, por ejemplo: para el uso de cobertores agrícolas la tensión máxima será el mejor valor (**Ecuación 9**). En cambio, el WVP menor será el mejor valor, es decir, el que tendrá el 100 en el ranking (**Ecuación 10**).

$$\beta = 100 * \frac{\text{Valor real}}{\text{Mejor valor}} \quad \text{Ecuación 9}$$

$$\beta = 100 * \frac{\text{Mejor valor}}{\text{Valor real}} \quad \text{Ecuación 10}$$

Las propiedades escaladas se observan en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Propiedades escaladas de los TPS analizados.

Propiedades escaladas	TPS1	TPS2	TPS3	TPS4
σ_r	84	100	90	90
E	95	100	83	100
ε_r	75	93	100	89
AH	96	88	81	100
WVP	88	70	66	100
T_g	73	96	100	70

Los w_i se calcularon utilizando el método lógico de la teoría de la decisión. Este consistió en comparar dos propiedades y otorgarle un 1 a la de mayor importancia y un 0 a la de menor importancia. Esta comparación se realizó 15 veces, para poder comparar todas las propiedades entre sí. Este valor equivalió al número total de decisiones a tomar, que se calculó con la **Ecuación 11**:

$$N = n * \frac{(n - 1)}{2} \quad \text{Ecuación 11}$$

Siendo n la cantidad de propiedades tenidas en cuenta. En la **Tabla 13** se muestran los resultados.

Tabla 13. Método lógico de la teoría de la decisión.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
σ	0	1	0	1	1										
E	1					1	1	0	1						
ε		0				0				0	0	1			
AH			1				0			1			1	1	
WVP				0				1			1		0		0
T_g					0				0			0		0	1

A continuación, se sumaron las decisiones positivas de cada propiedad y se calculó w_i con la **Ecuación 12**, extraída del trabajo de Findik y Turank⁷⁰ (**Tabla 14**).

$$w_i = \frac{\text{Decisiones positivas}}{N} \quad \text{Ecuación 12}$$

Tabla 14. Valores de w_i calculados con el método lógico de la teoría de la decisión.

	Decisiones positivas	w_i
σ_r (MPa)	3	0,2
E (MPa)	4	0,26
ε_r	1	0,07
AH (%)	4	0,26
WVP (Kg/m.s.KPa)	2	0,14
T_g (°C)	1	0,07

Finalmente, se calculó el Índice de Performance (IP) con la **Ecuación 13** (**Tabla 15**).

$$IP = \sum \beta_i w_i \quad \text{Ecuación 13}$$

Tabla 15. IP de los TPS en estudio.

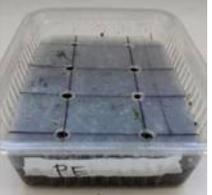
	TPS1	TPS2	TPS3	TPS4
IP	83,14	91,91	83,88	95,13

Se observa en la **Tabla 15** que el material candidato óptimo es el TPS4. Sabiendo que la diferencia entre el IP del TPS2 y TPS4 es pequeña, y teniendo en cuenta que el TPS4 precisa un preacondicionamiento del AN el cual conlleva grandes costos económicos, se consideró al TPS2 como material candidato para el uso como cobertores agrícolas.

3.2.8.2 Bioensayos. Germinación de semillas de tomate

Se utilizó el TPS2, considerado el TPS óptimo para el uso de cobertores agrícolas, para realizar el bioensayo de germinación de semillas de tomate. Como se observa en la **Tabla 16** el ensayo se realizó en tres bandejas de plástico, dos cubiertas con películas de TPS2 y LDPE y una sin cubrir (control), con el fin de analizar la germinación del tomate y las malezas.

Tabla 16. Evolución de las películas de LDPE y TPS2 entre día 0 y 5 del ensayo, con control de referencia.

Día	Control	LDPE	TPS2
0			
5			

Al 5^{to} día 5 de ensayo (**Tabla 16**) se notó la presencia de hongos, el fraccionamiento y el deterioro de la película de TPS2. Este comportamiento se puede relacionar con los valores obtenidos de las propiedades de interacción con el agua y biodegradación del TPS2 en comparación con las del LDPE, el cual no sufrió ningún cambio en el presente bioensayo. Según Merino y col.⁶⁹ la generación de una cámara húmeda para favorecer la germinación produce un ambiente propicio para la formación de hongos en las películas y en el suelo. En la **Tabla 16** se observa que las semillas de tomate no pudieron crecer, esto se debió probablemente a la gran cantidad de microbiomas fúngicos presentes en el sustrato, lo cual perturbó la germinación. Por lo tanto, las semillas no pudieron germinar debido a la competencia con los hongos. Este resultado limita la aplicación del material desarrollado como acolchado agrícola.

Por otro lado, se observó (**Tabla 16**) que las semillas de tomate sí germinaron en las otras dos bandejas, cubierta con LDPE y sin cubrir (control). Se apreció un notorio crecimiento de malezas en la bandeja de control, a diferencia de la cubierta por LDPE que evitó el mismo. Este último presentó un comportamiento óptimo como cobertor agrícola.

3.3 Prueba de fabricación de películas por extrusión soplado

Se realizaron pruebas de fabricación de películas por extrusión soplado de TPS2, como se observa en la **Figura 28**.



Figura 28. Procesamiento de películas de TPS2 en línea de extrusión monotornillo-soplado.

No fue posible hallar los parámetros de procesamiento óptimos de la sopladora de manera tal de obtener films durante largos períodos de procesamiento (mayores a 2 horas) homogéneos y libres de defectos. De todas formas, se prepararon muestras a partir de las películas obtenidas por soplado con un perfil de temperatura de 115/125/135/137/143/145°C, una velocidad de rotación del tornillo de 500 rpm y una velocidad de tirado de 122 rpm, para realizar bioensayos (**Figura 29**), aunque no pudieron utilizarse para tal fin debido a la presencia de diversos defectos como burbujas y agujeros.



Figura 29. Película de TPS2 obtenida por soplado para bioensayo.

4. Análisis de factibilidad técnico-económica de producción a escala industrial

4.1 Factibilidad técnica

Esta sección tiene como propósito analizar la factibilidad técnica del TPS2 para la producción de cobertores agrícolas, teniendo en cuenta las propiedades mecánicas, de barrera, entre otras cosas, necesarias para este uso específico. El mismo debe presentar propiedades de tracción tales de poder soportar su colocación y perforación con maquinaria similar a la utilizada en cobertores de plástico tradicional. Además, debe mantener buenas propiedades mecánicas durante la vida útil de la película y, una vez finalizado el ciclo del cultivo, sea 100% biodegradable en el suelo⁷¹.

En la **Tabla 17** se comparan las propiedades obtenidas para el TPS óptimo (TPS2) para el uso como cobertor agrícola con las obtenidas para el LDPE, plástico convencional comúnmente utilizado para dicha actividad.

Tabla 17. Comparación de propiedades de película de TPS con la de LDPE 208M.

Propiedad	LDPE	TPS2
CH (%)	0,0	15,6 ± 0,3
AHeq (%)	0,0	33,8 ± 0,3
S (%)	0,0	27,6 ± 0,7
WVP (kg/m.s.Pa) x 10 ⁻⁹	0,00360 ± 0,00003	2,2 ± 0,2
ε _r (%)	290 ± 19	22,5 ± 0,5
σ _r (MPa)	12,5 ± 0,6	2,90 ± 0,07
E (MPa)	181 ± 24	40 ± 2
PM (%)	0,063 ± 0,013	99,44 ± 0,63

Se observó que todas las propiedades estudiadas del material biodegradable obtenido a base de AN resultaron inferiores a las del LDPE.

A su vez, dichos resultados se compararon con la norma europea UNE-EN 17033:2018 “Plásticos. Películas de acolchado biodegradables para su uso en la agricultura y la horticultura”¹², la cual expone las propiedades requeridas para el producto en estudio. Para un film con un espesor mayor a 15 μm, la norma específica una ε_r mínima de 200 % y una σ_r de 18 MPa. Por lo tanto, se concluyó que el material en estudio presentó propiedades fuera del rango aceptable por la norma antes mencionada. En la **Tabla 17** se observó que el TPS2 presentó una WVP 3 órdenes de magnitud mayor a la del LDPE. Esto era de esperar ya que según la norma europea UNE-EN 17033:2018 las películas biodegradables tienen una mayor WVP que las películas PE. La norma afirma que esto no tiene impacto en el cultivo del campo o la cantidad de agua requerida. Sin embargo, podría ser necesario un alto nivel de vigilancia con respecto al riego.

Además, en los ensayos biológicos realizados se evidenció que el TPS2 no es aplicable para ser utilizado como acolchado agrícola.

Por lo tanto, desde el punto de vista de la factibilidad técnica, el TPS2 no garantizó las propiedades mínimas requeridas para poder ser utilizado como cobertor agrícola.

Estas propiedades podrían mejorarse con el agregado de refuerzos, con la mezcla del TPS con otros polímeros biodegradables como el PLA, PBAT, PCL, PHA, entre otros. Según Merino y col.⁸, la adición de nanoarcillas, como la montmorillonita, puede mejorar las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera de los biopolímeros. Estas podrían ser alternativas viables para lograr la factibilidad técnica del TPS en el uso de acolchados agrícolas⁷².

4.2 Factibilidad económica

4.2.1 Introducción

Uno de los principales objetivos de este trabajo es reemplazar al LDPE, en el uso de cobertores agrícolas, por un biopolímero (almidón) que sea competitivo en el mercado. Si bien se demostró que no es apta la utilización del material desarrollado como acolchado agrícola, no sería conveniente descartar su utilización para otras aplicaciones, tales como films para alimentos secos y láminas⁷³, que requieran el reemplazo de “commodities” PE, poliestireno (PS) y polipropileno (PP)) por otras opciones amigables con el medio ambiente y rentables. Por esta razón, se decidió realizar un análisis de factibilidad económica de la producción de pellets del TPS que puedan luego ser utilizados en técnicas de extrusión de polímeros para la fabricación de algún producto en particular. Para llevarlo a cabo, se calcularon costos fijos y variables, se proyectaron las ventas del producto y se calculó un precio competitivo en el mercado para determinar si el proyecto es rentable.

Para obtener la rentabilidad, fue necesario calcular las inversiones, los costos de operación y los costos de los ingresos proyectados. Se determinó el precio de venta teniendo en cuenta las cantidades proyectadas de venta y que se espera obtener una ganancia de un 40% sobre los costos de producción. Finalmente, se determinó la rentabilidad a partir de dos métodos de estimación: uno estático, el cual no tiene en cuenta el valor temporal del dinero, y otro dinámico, que sí lo tiene en cuenta. El primero fue el tiempo de repago (nR), considerando una tasa impositiva del 35% y una tasa de rentabilidad mínima aceptable (TRMA) del 10%. En cuanto a los métodos dinámicos, se realizaron dos: el valor presente (VP) y la tasa interna de retorno (TIR).

4.2.2 Estudio de mercado

4.2.2.1 Mercado

Para llevar a cabo el estudio de factibilidad económica fue necesario proyectar un volumen de ventas. Sabiendo que el consumo de plástico por persona en Argentina es de 55 kilogramos por año⁷⁴, que el PE, PS y el PP abarcan un 62,3% ⁷⁵ de esos plásticos y que según la Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP) un 85% de estos plásticos son fabricados en Argentina⁷⁶, se estima un consumo por persona de PE, PS y PP fabricado en el país por año. Asumiendo que en la ciudad de Mar del Plata⁷⁷ son producidos un 20% de estos productos, se estima un consumo de estos materiales en la ciudad por año de 3786 toneladas.

Asumiendo que los pellets de TPS son utilizables para la fabricación de films para alimentos y láminas⁷³, y sabiendo que un 45% de la producción de los plásticos está destinada a dicha mercadería⁷⁸, se estima un consumo anual de pellets en la ciudad de Mar del Plata de 1704 toneladas.

En el presente trabajo se supone que el consumo de pellets de TPS comenzará siendo un 30% del total de los pellets (**Tabla 18**).

Tabla 18. Cantidad de ventas por cada año de vida útil en toneladas por año.

Año	1	2	3	4	5
Cantidad de ventas anuales (toneladas/año)	511	682	852	1022	$\frac{119}{3}$

Se estima un consumo por año ascendente, el cual se observa en la **Tabla 18**. Este crecimiento por año en el consumo del producto se debe a la concientización de la sociedad en relación al medio ambiente que irá en aumento, sumado al trabajo de marketing que realiza la empresa.

4.2.2.2 Capacidad de la Planta

El proceso de producción de pellets de TPS consiste en dos etapas: la mezcla de AN con el plastificante y el proceso de extrusión-pelletizado. La primera etapa se realiza en una mezcladora industrial y la segunda etapa en una extrusora de doble

tornillo-pelletizadora. Se asume que la planta cuenta con espacio suficiente para la instalación de estas máquinas, cuyos parámetros se observan en la **Tabla 19** y **Tabla 20**.

Tabla 19. Parámetros de la mezcladora industrial⁷⁹.

Barril de volumen (L)	1000
Volumen máximo de carga (L)	2000
Capacidad de carga máxima (L)	2000
Rango de velocidad del husillo (rpm)	1-2900
Potencia (kW)	11

Tabla 20. Parámetros de la extrusora de doble tornillo industrial⁸⁰.

Relación L/D del tornillo	28
Potencia (kW)	22
Capacidad de salida máxima (kg/h)	150
Velocidad del tornillo (rpm)	600
Dimensiones del equipo (m ³)	3 x 0,8 x 2

La planta funciona 336 días al año, 24 horas al día. Por lo tanto, la extrusora de doble tornillo debe tener al menos una capacidad de 148 kg/h para lograr abastecer al mercado.

Para abastecer la demanda antes mencionada (**Tabla 18**), la máquina debe trabajar según la capacidad observada en la **Tabla 21**.

Tabla 21. Porcentaje de utilización de la máquina año a año.

Año	1	2	3	4	5
Porcentaje de utilización de la máquina (%)	39	52	65	78	91

La estrategia consiste en el incremento de producción de pellets biodegradables año a año con el objetivo del reemplazo total de los fabricados con polímeros convencionales (PE, PP Y PS).

4.2.3 Evaluación económica

4.2.3.1 Inversión total (IT)

La IT para poner el proyecto en operación está compuesta por dos partes: la inversión fija total (IFT) y la inversión en el capital de trabajo (IW).

4.2.3.2 Inversión fija total (IFT)

La IFT es el monto de dinero requerido para completar la construcción de una planta de procesamiento con servicios auxiliares, para poner la misma en funcionamiento.

Para obtener la IFT se le debe sumar el valor del terreno a la IF. Para calcular esta última se utiliza el Método de estimación por factores (**Ecuación 14**).

$$IF = IE * (1 + \sum fi) * (1 + \sum fli) \quad \text{Ecuación 14}$$

Siendo IE el valor del equipo instalado de proceso, fi los factores de multiplicación para la estimación de los componentes de la inversión directa como cañerías, instrumentación, construcciones. y fli los factores de multiplicación para la estimación de los componentes de la inversión indirecta como ingeniería y supervisión, contingencias.

Esta técnica establece que la IF de una planta industrial puede extrapolarse a partir del precio de los equipos principales del proceso con instalación. Este método tiene un error del 10-15% del valor real⁸¹. Sabiendo que los precios de la mezcladora y de la extrusora son 5000 US\$ y 38.000 US\$ respectivamente, y que la instalación de los equipos puede estimarse como un 20% del costo de los mismos, ya que se trata de equipos de ingeniería inmediata, IE resulta 51.600 US\$. En **Tabla 22** se presentan los factores considerados para el cálculo de la IF con sus respectivos valores.

Tabla 22. Factores considerados en el cálculo de IF por Método de estimación por factores.

Valor del equipo instalado de proceso (IE) (US\$)		51.600
Factores experimentales como fracción de IE		fi
Tuberías de proceso	Proceso mixto	0,2
Instrumentación	Control parcialmente automatizado	0,075
Edificios de fabricación	Construcción cerrada	0,8
Plantas de servicios	Plantas de servicio totalmente nuevas	0,625
Conexiones entre unidades	Entre las unidades de servicio	0,025
Factores experimentales como fracción de la inversión directa		fli
Ingeniería y construcción	Ingeniería inmediata	0,275
Factores de tamaño	Unidad comercial pequeña	0,1
Contingencias	Variaciones imprevistas	0,25

A partir de la **Ecuación 14** y de los valores de la **Tabla 22**, la IF resulta 228.491US\$.

Sabiendo que el Municipio de General Pueyrredón otorga terrenos de forma gratuita en caso de que el proyecto tienda al desarrollo económico de la región y teniendo en cuenta los beneficios que conllevan la instalación de la planta en el Parque Industrial General Savio⁸² (exenciones impositivas), se plantea la ubicación de la misma en dicho parque industrial. Por lo tanto, se considera que la IF es igual a la IFT.

4.2.3.3 Inversión en capital de trabajo (IW)

La IW abarca el capital necesario para lograr poner en marcha la planta (materias primas, productos semi-elaborados, crédito a los compradores y de los proveedores, entre otros), a los niveles de operación previstos en los estudios técnico-económicos para financiar la producción antes de percibir ingresos por ventas, una vez ya instalada y puesta en régimen normal de operación.

En el proyecto en estudio se estima la IW como un 10% de la IFT, resultando ésta 22.849 US\$.⁸¹

4.2.3.4 Análisis de costos de producción

4.2.3.4.1 Estimación de costos variables (CV)

Costos de materia prima

Para la fabricación de los acolchados agrícolas se utiliza almidón de maíz, glicerina, agua destilada y ácido esteárico cuyos precios son de 1,02; 3,37; 0,13 y 7,39 US\$/kg, respectivamente. Toda la materia prima se compra en Mar del Plata, por lo que el costo de transporte se considera despreciable.

Finalmente, el costo total de materia prima por tonelada de pellets de TPS resulta de 1.605 US\$ tal como puede observarse en la **Tabla 23**.

Tabla 23. Costos de materia prima por tonelada de pellets biodegradables.

Materia prima	Kilogramo por ton de pellets de TPS (kg/ton)	Costo por kilogramo (US\$/kg)	Costo por ton de pellets de TPS (US\$/ton)
AN	696,5	1,02	708,31
Glicerina	253,7	3,37	854,20
Agua destilada	5,0	0,13	5,69
Ácido esteárico	44,8	7,39	36,95

Costo de mano de obra directa

Se requiere la mano de obra de 2 operarios considerando una jornada laboral de 8 horas por trabajador. La planta se encuentra en funcionamiento las 24 horas del día, por lo tanto, se requieren en total 6 operarios. A partir de los valores dados por la Unión de los Obreros y Empleados Plásticos (CAIP-UOYEP)⁸³, se considera un salario por mes, incluyendo cargas sociales, de 691,38 US\$ por operario. Por lo que el costo de mano de obra por tonelada de pellets biodegradables resulta 97,42 US\$.

Costo de supervisión

El costo de supervisión se considera como el 20% del costo de la mano de obra directa, resultando el mismo 19,48 US\$ por tonelada de pellets biodegradables.

Costos de servicios

Se consideran los costos de energía eléctrica, agua y gas natural. Estos dos últimos solo se utilizan para el consumo del personal de la empresa, por lo que, resultan similares a los típicos de una vivienda.

Según las especificaciones técnicas, se requieren 11 y 22 kW para la operación de la mezcladora y la extrusora^{79,80}, respectivamente. En cuanto al consumo de luminarias y dispositivos se considera despreciable frente a estos equipos. Considerando el tarifario de Edea⁸⁴, el costo de electricidad por tonelada de pellets biodegradables es de 16,55 US\$. Considerando los costos de agua y gas natural, el costo de servicios por tonelada de pellets biodegradables es 18,02 US\$.

Costo de mantenimiento

El costo de mantenimiento se estima como el 5% de la IF, resultando este 22,36 US\$ por tonelada de pellets biodegradables⁸¹.

Costos de suministros

El costo de suministros se estima como el 0,8% de la IF, resultando este 3,58 US\$ por tonelada de pellets de TPS⁸¹.

A partir de todos los valores calculados anteriormente, se estimó un CV total por tonelada de pellets de TPS de 1.762,43 US\$ tal como se muestra en la **Tabla 24**.

Tabla 24. Costos variables anuales en dólares.

Año /	1	2	3	4	5
Costo (US\$/año)					

Materia prima	820.230	1.094.710	1.367.585	1.640.460	1.914.941
Mano de obra	49.779	66.437	82.998	99.558	116.217
Supervisión	9.955	13.287	16.599	19.911	23.243
Servicio	9.209	12.291	15.355	18.418	21.500
Mantenimiento	11.424	15.247	19.048	22.849	26.672
Suministro	1.827	2.439	3.047	3.655	4.267
Total	902.427	1.204.414	1.504.634	1.804.855	2.106.842

4.2.3.4.2 Estimación de costos fijos (CF)

Costos de inversión

Los costos de inversión están compuestos por el costo de depreciación, el costo de impuestos y el costo de seguro.

Para el cálculo del primero se utiliza el método de la línea recta, por su simplicidad y por estar legalmente permitido en Argentina. Se plantea un proyecto de 5 años de vida útil y se toma un valor residual al final de la vida útil igual al 50% de la IF. El costo anual de depreciación resulta 22.849 US\$.

El cálculo de costo de impuestos se estima como un 1,5% de IF, resultando 3.427 US\$ anuales.

Por último, el costo de seguro se calcula como un 0,5% de los IF resultando 1.142 US\$ anuales. Por lo tanto, el costo anual de inversión es de 27.418 US\$.

Costos de administración

El costo de administración se estima como el 20% del costo anual de mano de obra, resultando éste 9.955 US\$ anuales.

Costos de ventas y distribución

Para calcular el costo de ventas y distribución, se considera que todo lo producido se vende. Se estima dicho costo como el 3% de las ventas, por lo que resulta un costo anual de 40.993 US\$. La determinación del precio de venta se estima en la **sección 4.2.3.5**.

A partir de todos los valores calculados, el CF total resulta 78.368 US\$/año (**Tabla 25**).

Tabla 25. Costos fijos anuales en dólares.

Año / Costo (US\$/ton)	1	2	3	4	5
Depreciación	44,71	33,50	26,82	22,36	19,15
Impuestos	6,71	5,03	4,02	3,35	2,87
Seguros	2,24	1,68	1,34	1,12	0,96
Ventas y distribución	80,22	60,11	48,11	40,11	34,36
Administración	19,48	14,60	11,69	9,74	8,35
Total	153,36	114,91	91,98	76,68	65,69

4.2.3.4.3 Estimación de costos total de producción (CPT)

Los CPT son los gastos involucrados en mantener un proyecto en operación o una pieza de un equipo en producción. Estos están compuestos por los CV y CF totales. En la **Tabla 26** se presentan los CPT para cada año de vida útil del proyecto.

Tabla 26. Costo de producción en dólares por tonelada para cada año de vida útil del proyecto.

Año	1	2	3	4	5
Costo total de producción por tonelada (US\$/ton)	1.915	1.877	1.854	1.839	1.828

4.2.3.5 Determinación de precio de venta del producto

El precio se determina considerando los costos fijos, los costos variables, las cantidades proyectadas de venta y la ganancia esperada. Esta última se establece en un 40% de los costos de producción. Por lo que, el precio resulta 2.674 \$US por tonelada de pellets de TPS.

4.2.3.6 Análisis de rentabilidad

La rentabilidad es una medida de la ganancia obtenida por una actividad en relación a la inversión de capital necesaria para que esa actividad se realice. Como ya se mencionó, para evaluar la misma se utilizó el nR, el VP y la TIR.

Por un lado, el nR es el mínimo período de tiempo teóricamente necesario para recuperar la IF depreciable (IFd) en forma de flujos de caja (FC) del proyecto (**Ecuación 15**). El nR debe ser inferior a la mitad de la vida útil del proyecto, para que el proyecto sea rentable.

$$nR = \frac{IFd}{FC} \quad \text{Ecuación 15}$$

Por otro lado, el VP es la cantidad de dinero requerida al inicio del proyecto que, además del capital total invertido, se invierte con una tasa de interés preasignada, que puede generar un ingreso igual y al mismo tiempo que el flujo de caja del proyecto (**Ecuación 16**). De modo que, para la aceptación del proyecto, el VP debe ser superior a cero, ya que indica que genera ese monto de dinero remanente sobre lo mínimo exigido.

$$VP_i (\%) = \sum_{j=1}^n \frac{FC_i}{(1+r)^i} - IT \quad \text{Ecuación 16}$$

Finalmente, la TIR establece la tasa de interés que debería aplicarse anualmente al flujo de caja de tal manera que la inversión original sea reducida a cero durante la vida útil del proyecto (**Ecuación 17**). Por lo tanto, la rentabilidad será aceptada si la TIR es superior a la tasa de rentabilidad mínima aceptable (TRMA) definida por la empresa.

$$\sum_{j=1}^n \frac{FC_i}{(1+r)^i} - IT = 0 \quad \text{Ecuación 17}$$

Dado que el nR resulta un año aproximadamente, por lo tanto inferior a la mitad de la vida útil del proyecto, el VP mayor que cero siendo este de 1.568.495 US\$ y la TIR 135%, siendo este mayor a la TRMA aceptada por la empresa, puede afirmarse que el proyecto es rentable y se recomienda su realización.⁸⁵

4.2.3.7 Competitividad en el mercado

En la **Tabla 27** se observan los precios por tonelada de los “commodities” (PE y PP) y los del TPS.

Tabla 27. Ganancia de la empresa comercializando acolchados de LDPE vs acolchados de TPS.

	PE	PP	TPS
Precio (US\$/ton)	2.300 ⁸⁶	2.880 ⁸⁸	2.674

En la **Tabla 27** se aprecia una variación entre el precio de los pellets de TPS y de los demás pellets menor al 17%. El precio de los pellets de TPS resulta mayor que el de los pellets de PE. Sin embargo, se trata de un producto biodegradable y amigable con el medioambiente. Se concluye que el precio del TPS es competitivo en el mercado.

4.2.4 Análisis de sensibilidad

En esta sección se evalúa la influencia que tienen distintos factores sobre la rentabilidad. En la **Figura 30** se observa que el costo del AN y de la glicerina representan el 37% y 45% de la estructura de costos de producción, respectivamente. Estos son los costos más influyentes en la rentabilidad del proyecto. Es importante analizarlos ya que pueden cambiar de acuerdo al proveedor y al volumen.

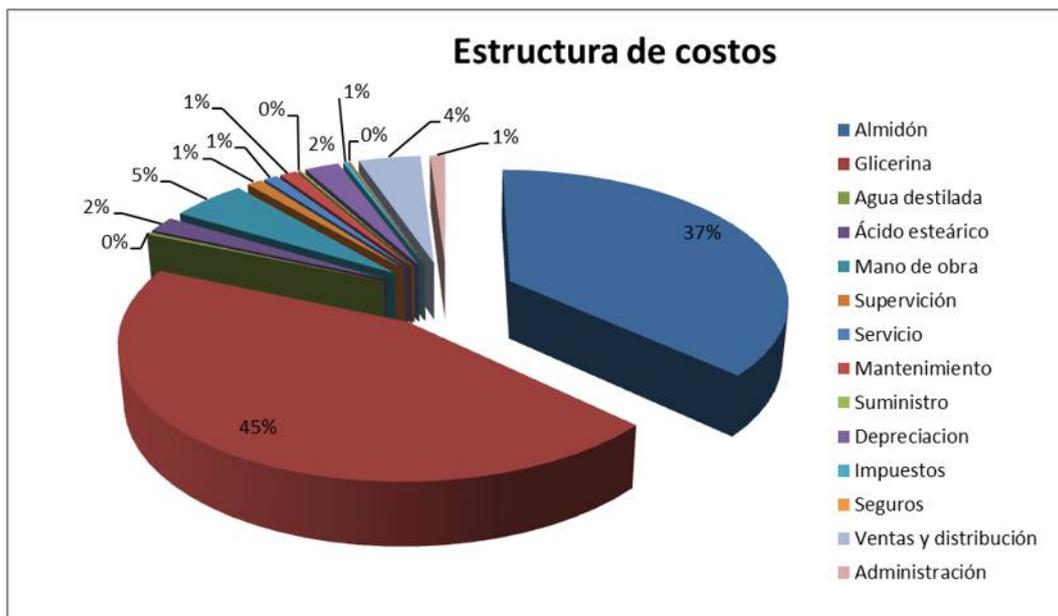


Figura 30. Estructura de costos de producción en el primer año de vida útil del proyecto para pellets de TPS.

Otra variable que puede influir notablemente en la rentabilidad es la IF debido a que, como sucede con la materia prima, el precio de compra de los equipos puede cambiar de un vendedor a otro.

En la **Tabla 26** se observan los valores de TIR obtenidos ante un cambio del $\pm 10\%$ en el precio del AN, la GL y la IF. También se aprecia la sensibilidad de la TIR frente a estas variaciones.

Tabla 28. Variación de la TIR en función de la variación del precio del AN, GL y la IF.

Factor	Variación	TIR (%)	Sensibilidad TIR
Precio del AN (US\$/ton)	+10%	140	2,9
	-10%	131	3,7
Precio del GL (US\$/ton)	+10%	140	3,7
	-10%	130	3,7
Inversión fija (US\$/año)	+10%	126	6,6
	-10%	147	8,8

El cambio en la IF mostró una mayor influencia sobre el proyecto en comparación con las variaciones en los precios del AN y GL.

5. Conclusión

A partir del proceso de mezclado, extrusión de doble tornillo y prensado, se obtuvieron películas homogéneas de TPS. Se utilizó como materia prima AN acondicionado a distintas humedades en cada formulación de TPS. Se añadió igual contenido de glicerol y AE, por lo que, éstas se diferenciaron por su contenido de H₂O; es decir, de plastificante. Se analizó la influencia del preacondicionamiento del AN a distintas humedades en las propiedades microscópicas y macroscópicas para la aplicación de las películas de TPS como cobertores agrícolas. El plastificante ingresa en la red del AN, reduciendo las fuerzas cohesivas del mismo, incrementando el volumen libre y facilitando la movilidad de las cadenas. Por lo tanto, a mayor contenido de plastificante, mayor hidrofiliidad, ya que las moléculas de H₂O difunden más fácilmente. Este fenómeno se observó en los ensayos realizados de interacción con el agua (CH, AH, S, WVP), en donde a mayor contenido de humedad inicial del AN, se observó una tendencia a la disminución en dichas propiedades. En estos ensayos también se demostró que el preacondicionamiento por secado del AN no es imprescindible teniendo en cuenta los costos y tiempos de producción que el proceso de secado de las materias primas implicaría a nivel industrial. Las propiedades obtenidas para el TPS4 no difirieron en gran medida de las obtenidas para el resto de los TPS.

También se observó una relación clara entre el contenido de plastificante y la T_g , la cual disminuyó con el aumento del contenido de agua inicial del AN. Por otro lado, en el caso de las propiedades reológicas, se observó únicamente un comportamiento análogo para bajas temperaturas. Esto ocurrió no solamente en el caso de las propiedades reológicas a altas temperaturas, sino que el contenido de plastificante total no produjo modificaciones significativas sobre la temperatura de degradación y la biodegradabilidad. Lo mismo ocurrió con las propiedades mecánicas, en donde a mayor movilidad de las cadenas no siempre se observó un aumento en la ϵ_r , ni una reducción de σ_r y el E. Esto se debió a que propiedades microestructurales como X_c y la presencia de gránulos residuales, observados por SEM, influyeron en dichas propiedades macroscópicas.

Se seleccionó al TPS2 como el TPS candidato para el uso como cobertor agrícola según el método lógico de la teoría de la decisión. Al comparar sus propiedades con las del LDPE se concluyó que el mismo no presentaba las propiedades requeridas para esta aplicación. Por ejemplo, la WVP para los films de TPS2 resultó 3 órdenes de magnitud mayor a la obtenida en los de LDPE. Además, el bioensayo realizado demostró la ineficiencia de la película de TPS2 para el uso en cuestión ya que su deterioro, fraccionamiento y presencia de hongos previo a la germinación de las semillas de tomate fue evidente.

Para poder utilizar el TPS2 como acolchado agrícola, es necesario modificar su naturaleza hidrofílica para mejorar sus propiedades mecánicas, de barrera, entre otras. Esto se puede lograr con el agregado de un biopolímero hidrofóbico como el PLA, el agregado refuerzos como nanoarcillas, agentes antimicrobianos como quitosano, entre otras alternativas.

Como ya se mencionó, el TPS no resultó apto para su aplicación como acolchado agrícola. Sin embargo, en el caso de utilizarse el TPS para otra aplicación, llegamos a la conclusión de que la variación observada en las propiedades no pone en riesgo la vida en servicio del producto final y puede informarse en una ficha técnica como un rango admisible de calidad. Por lo tanto, se concluye que no se justifica el pre acondicionamiento del AN previo al proceso de extrusión teniendo en cuenta el incremento de tiempo y costos de producción que requiere este proceso adicional a nivel industrial.

6. Trabajos a futuro

A partir de los resultados presentados se proponen los siguientes trabajos a futuro para complementar el estudio realizado:

- Mezcla del TPS con otros polímeros biodegradables tales como ácido poliláctico (PLA) o poli caprolactona (PCL).
- Análisis técnico del TPS para otras aplicaciones.
- Incorporación de cargas y refuerzos para reducir propiedades de interacción con el agua, incrementar propiedades mecánicas y/o brindar actividad funcional a las películas como, por ejemplo, agentes antimicrobianos, antioxidantes y/o elicitores.

- Optimizar los parámetros de procesamiento para obtener productos soplados utilizando las formulaciones que presenten un mejor desempeño.

7. Dificultades encontradas durante el desarrollo de la tesis

En el transcurso del trabajo final se presentaron las siguientes dificultades:

- Pérdida de integridad estructural durante los ensayos de biodegradación y biológicos.
- No fue posible realizar el ensayo de índice de fluidez debido a la necesidad de utilización de un peso mayor a 2.16 kg, el cual es el único disponible en el equipo.
- No se pudieron observar los gránulos residuales de AN en las películas de TPS mediante microscopía óptica.
- Complicaciones al utilizar el equipo de extrusión-soplado. No se logró obtener films libres de defectos.
- Se realizó reiteradamente el ensayo de WVP debido a que la mayoría de las películas de TPS presentaban fisuras.
- Dificultad en pelletizar los filamentos de TPS seguido del proceso de extrusión.
- Dificultad en obtener películas de TPS a partir de pellets mediante prensado.

8. Publicaciones

A continuación, se detallan los trabajos publicados/presentados durante la realización de la tesis:

- M. Menossi, F. Salcedo, J. Capiel, M. Adler, V. A. Alvarez, L. N. Ludueña. “Effect of starch initial moisture on thermoplastic starch film properties and its performance as agricultural mulch film”. *Journal of Polymer Research*. (2022) 29:285. Doi: 10.1007/s10965-022-03150-y. Vol 29, 285, 2022.
- M. Menossi, V. Alvarez, L. Ludueña – “Efecto de la humedad inicial del almidón de maíz sobre las propiedades finales de las películas de almidón termoplástico y su performance como acolchado agrícola”. XVI Simposio

Argentino de Polímeros (SAP). 1 – 3 de Agosto 2021. Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina. Tipo de presentación: póster.

9. Bibliografía

1. Inocenti, M. "Plasticultura y Medio ambiente Reciclado y Valorización de Residuos Plásticos Agrícolas". *Congreso Internacional de Silo Bolsa*. Recuperado de <https://inta.gob.ar/>
2. Kasirajan, S., Ngouajio, M. Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review. *Agron. Sustain. Dev.* 32, 501–529 (2012). <https://doi.org/10.1007/s13593-011-0068-3>
3. Picuno, P. (2014). Innovative Material and Improved Technical Design for a Sustainable Exploitation of Agricultural Plastic Film. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 53(10), 1000–1011. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.886056>
4. Vox, G., Loisi, R. V., Blanco, I., Mugnozza, G. S., & Schettini, E. (2016). Mapping of Agriculture Plastic Waste. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 8, 583–591. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2016.02.080>
5. Kader, M. A., Senge, M., Mojid, M. A., & Ito, K. (2017). Recent advances in mulching materials and methods for modifying soil environment. In *Soil and Tillage Research* (Vol. 168). <https://doi.org/10.1016/j.still.2017.01.001>
6. Vox, G., Loisi, R. V., Blanco, I., Mugnozza, G. S., & Schettini, E. (2016). Mapping of Agriculture Plastic Waste. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 8. <https://doi.org/10.1016/j.aaspro.2016.02.080>
7. Wang, J., Lv, S., Zhang, M., Chen, G., Zhu, T., Zhang, S., Teng, Y., Christie, P., & Luo, Y. (2016). Effects of plastic film residues on occurrence of phthalates and microbial activity in soils. *Chemosphere*, 151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.076>
8. Merino, D., Gutiérrez, T. J., Mansilla, A. Y., Casalongué, C. A., & Alvarez, V. A. (2018). Critical Evaluation of Starch-Based Antibacterial Nanocomposites as Agricultural Mulch Films: Study on Their Interactions with Water and Light. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(11), 15662–15672. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04162>
9. Martín-Closas, L., Costa, J., & Pelacho, A. M. (2017). Agronomic Effects of Biodegradable Films on Crop and Field Environment. *Green Chemistry and Sustainable Technology*, 67–104. https://doi.org/10.1007/978-3-662-54130-2_4

10. Agricultura. Mater Bi en la agricultura. Recuperado de <https://materbi.com/solutions/agricultura/>
11. Ojeda, T. (2013). Polymers and the Environment. In Polymer Science. <https://doi.org/10.5772/51057>
12. UNE-EN. (2018). *Plastics - Biodegradable mulch films for use in agriculture and horticulture - Requirements and test methods* (17033).
13. Stavisky A. SITUACIÓN ACTUAL DE LA PLASTICULTURA EN ARGENTINA. In: XX Congreso Internacional de Plásticos En Agricultura. ; 2015.
14. Oliva, C. G. (2012). Plásticos biodegradables. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial, Universidad Zaragoza.
15. Imam, S. H.; Wood, D. F.; Abdelwahab, M. A.; Chiou, B.-S.; Williams, T. G.; Glenn, G. M.; Orts, W. J. Starch Chemistry, Microstructure, Processing, and Enzymatic Degradation. In *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites: Chemistry, Processing, and Applications*; Ahmed, J., Tiwari, B., Imam, S., Rao, M., Eds.; 2012; pp 5–32.
16. Andersen, P. J., & Hodson, S. K. (2001). Thermoplastic starch compositions incorporating a particulate filler component. United States Patent, US6231970B1.
17. Enríquez, M., Velasco, M. R., & Ortiz, G. V. (2012) Composición y procesamiento de películas biodegradables basadas en almidón. *Biotecnología en el Sector Agropecuario, y Agroindustrial*. Vol. 10, No. 1, (182 - 192).
18. Cailà & Parés. Ácido Esteárico. Recuperado de <https://cailapares.com/acido-estearico>.
19. Murillo, E. A. (2017). Influencia de la proporción de ácido esteárico en las propiedades de almidón modificado con ácido esteárico. *Respuestas*, vol. 22, no. 1, pp. 17-28.
20. Guarás, M. Paula, A. Alvarez, V., & N. Ludueña, L. (2019). Effect Of Storage Time, Plasticizer Formulation And Extrusion Parameters On The Performance Of Thermoplastic Starch Films. *Advanced Materials Letters*, 10(3), 206–214. <https://doi.org/10.5185/amlett.2019.2205>
21. González-Seligra, P., Guz, L., Ochoa-Yepes, O., Goyanes, S., & Famá, L. (2017). Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. *Lwt*, 84, 520–528.

22. Schmitt, H., Guidez, A., Prashantha, K., Soulestin, J., Lacrampe, M. F., & Krawczak, P. (2015). Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, *115*, 364–372. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.09.004>
23. Altskär, A., Andersson, R., Boldizar, A., Koch, K., Stading, M., Rigdahl, M., & Thunwall, M. (2008). Some effects of processing on the molecular structure and morphology of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, *71*(4). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.07.003>
24. Hulleman, S. H. D., Janssen, F. H. P., & Feil, H. (1998). The role of water during plasticization of native starches. *Polymer*, *39*(10). [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00301-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00301-7)
25. Zuo, Y., Gu, J., Tan, H., & Zhang, Y. (2015). Thermoplastic starch prepared with different plasticizers: Relation between degree of plasticization and properties. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, *30*(2). <https://doi.org/10.1007/s11595-015-1164-z>
26. Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J. A. and Voilley, A. (1998). Edible films and coatings: Tomorrow's packagings: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* *38*:299–313.
27. ASTM. (2019). *Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Glycerin Solutions (D5032-19)*.
28. Malumba, P., Massaux, C., Deroanne, C., Masimango, T., & Béra, F. (2009). Influence of drying temperature on functional properties of wet-milled starch granules. *Carbohydrate Polymers*, *75*(2), 299–306. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.07.027>
29. Hermans, P. H., & Weidinger, A. (1961). On the determination of the crystalline fraction of polyethylenes from X-ray diffraction. *Die Makromolekulare Chemie*, *44*(1), 24–36. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.1961.020440103/abstract>
30. ASTM. (2020). *Standard Test Method For Water Vapor Transmission Rate Of Sheet Materials Using Dynamic Relative Humidity Measurement (E-398)*.
31. Nafchi, A. M., Moradpour, M., Saeidi, M., & Alias, A. K. (2013). Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch/Staerke*, *65*(1–2), 61–72. <https://doi.org/10.1002/star.201200201>

32. ASTM. (2018). *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting* (D882).
33. ASTM. (2016). *Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer* (D3835).
34. Zehev, T., & Costas, G. G. (2006). Principles of polymer processing (Second Edition).
35. Harper, C. A. (1999). *Modern Plastics Handbook*.
36. Alvarez, V., Ruseckaite, R., & Vázquez, A. (2006). Degradation of sisal fibre/Mater Bi-Y biocomposites buried in soil. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12), 3156–3162. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.07.011>
37. Merino, D., Salcedo, M. F., Mansilla, A. Y., Casalongué, C. A., & Alvarez, V. A. (2021). Development of Sprayable Sodium Alginate-Seaweed Agricultural Mulches with Nutritional Benefits for Substrates and Plants. *Waste and Biomass Valorization*, 12(11), 6035–6043. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01441-x>
38. Valle, U., Jose, H., Pedro, J., & Valle, U. (2009). Influencia del tiempo de almacenamiento en las propiedades estructurales de un almidón termoplástico de yuca (TPS). *Ingeniería y Competitividad*, 11(2).
39. Timm, N. da S., Ramos, A. H., Ferreira, C. D., Biduski, B., Eicholz, E. D., & Oliveira, M. de. (2020). Effects of drying temperature and genotype on morphology and technological, thermal, and pasting properties of corn starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 354–364. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.197>
40. Guarás, M. P., Alvarez, V. A., & Ludueña, L. N. (2015). Processing and characterization of thermoplastic starch/polycaprolactone/compatibilizer ternary blends for packaging applications. *Journal of Polymer Research*, 22(9), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0817-0>
41. Prachayawarakorn, J., Ruttanabus, P., & Boonsom, P. (2011). Effect of Cotton Fiber Contents and Lengths on Properties of Thermoplastic Starch Composites Prepared from Rice and Waxy Rice Starches. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1), 274–282. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0273-1>
42. Avilés, G. (2006). Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca (Vol. 2).
43. Gutiérrez, T. J., Toro-Márquez, L. A., Merino, D., & Mendieta, J. R. (2019).

- Hydrogen-bonding interactions and compostability of bionanocomposite films prepared from corn starch and nano-fillers with and without added Jamaica flower extract. *Food Hydrocolloids*, 89, 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.10.058>
44. Seligra, P. G., Medina Jaramillo, C., Famá, L., & Goyanes, S. (2016). Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers*, 138, 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.041>
45. Zobel, H. F. (1988). Starch Crystal Transformations and Their Industrial Importance. *Starch - Stärke*, 40(1), 1–7. <https://doi.org/10.1002/star.19880400102>
46. Esmaeili, M., Pircheraghi, G., & Bagheri, R. (2017). Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol. *Polymer International*, 66(6), 809–819. <https://doi.org/10.1002/pi>
47. Merino, D., Mansilla, A. Y., Gutiérrez, T. J., Casalongué, C. A., & Alvarez, V. A. (2018). Chitosan coated-phosphorylated starch films: Water interaction, transparency and antibacterial properties. *Reactive and Functional Polymers*, 131(April), 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.08.012>
48. Castillo, L., López, O., López, C., Zaritzky, N., García, M. A., Barbosa, S., & Villar, M. (2013). Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 95(2), 664–674. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.026>
49. Chaudhary, A. L., Torley, P. J., Halley, P. J., McCaffery, N., & Chaudhary, D. S. (2009). Amylose content and chemical modification effects on thermoplastic starch from maize - Processing and characterisation using conventional polymer equipment. *Carbohydrate Polymers*, 78(4), 917–925. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.023>
50. Zhang, Y., Rempel, C., & Liu, Q. (2014). Thermoplastic Starch Processing and Characteristics-A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54(10), 1353–1370. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.636156>
51. Bhandari, B. R., & Howes, T. (1999). Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *Journal of Food Engineering*, 40(1), 71–79. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00039-4)

52. Zhang, Y., & Han, J. H. (2006). Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*, *71*(6), 253–261. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00075.x>
53. Pandey, J. K., & Singh, R. P. (2005). Green nanocomposites from renewable resources: Effect of plasticizer on the structure and material properties of clay-filled starch. *Starch/Staerke*, *57*(1), 8–15. <https://doi.org/10.1002/star.200400313>
54. Niazi, M. B. K., & Broekhuis, A. A. (2015). Surface photo-crosslinking of plasticized thermoplastic starch films. *European Polymer Journal*, *64*, 229–243. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.01.027>
55. Vanier, N. L., El Halal, S. L. M., Dias, A. R. G., & da Rosa Zavareze, E. (2017). Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review. *Food Chemistry*, *221*, 1546–1559. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.138>
56. Da Róz, A. L., Carvalho, A. J. F., Gandini, A., & Curvelo, A. A. S. (2006). The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, *63*(3), 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.09.017>
57. Luchese, C. L., Spada, J. C., & Tessaro, I. C. (2017). Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. *Industrial Crops and Products*, *109*(September), 619–626. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.020>
58. Sothornvit, R., & Krochta, J. M. (2005). Plasticizers in edible films and coatings. *Innovations in Food Packaging*, 403–433. <https://doi.org/10.1016/B978-012311632-1/50055-3>
59. Ma, Z., Ma, Y., Qin, L., Liu, J., & Su, H. (2016). Preparation and characteristics of biodegradable mulching films based on fermentation industry wastes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, *111*, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.024>
60. Rodriguez-Gonzalez, F. J., Ramsay, B. A., & Favis, B. D. (2004). Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydrate Polymers*, *58*(2), 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.002>
61. Aichholzer, W., & Fritz, H. G. (1998). Rheological characterization of thermoplastic starch materials. *Starch/Staerke*, *50*(2–3), 77–83.

- [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-379X\(199803\)50:2/3<77::AID-STAR77>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199803)50:2/3<77::AID-STAR77>3.0.CO;2-P)
62. Yu, J., Chen, S., Gao, J., Zheng, H., Zhang, J., & Lin, T. (1998). A study on the properties of starch/glycerine blend. *Starch/Staerke*, 50(6), 246–250. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-379x\(199806\)50:6<246::aid-star246>3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-379x(199806)50:6<246::aid-star246>3.0.co;2-7)
 63. Briassoulis, D. (2004b). Mechanical Design Requirements for Low Tunnel Biodegradable and Conventional Films. *Biosystems Engineering*, 87(2), 209–223. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2003.10.013>
 64. Briassoulis, D. (2004a). An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films. *Journal of Polymers and the Environment*, 12(2), 65–81. <https://doi.org/10.1023/B:JOOE.0000010052.86786.ef>
 65. Yang, Z., Peng, H., Wang, W., & Liu, T. (2010). Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>
 66. Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., & Sahari, J. (2015). Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch. *Polymers*, 7(6), 1106–1124. <https://doi.org/10.3390/polym7061106>
 67. Tanase, E. E., Popa, E. M., Rapa, M., Popa, O., & Popa, I. V. (2016). Biodegradation study of some food packaging biopolymers based on PVA. *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Animal Science and Biotechnologies*, 73(1), 1–5. <https://doi.org/10.15835/buasvmcn-asb:11948>
 68. Torres, F. G., Troncoso, O. P., Torres, C., Díaz, D. A., & Amaya, E. (2011). Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(4), 603–606. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.01.026>
 69. Merino, D., Mansilla, A. Y., Casalongué, C. A., & Alvarez, V. A. (2019). Effect of Nanoclay Addition on the Biodegradability and Performance of Starch-Based Nanocomposites as Mulch Films. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(9), 1959–1970. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01483-2>
 70. Findik, F., & Turan, K. (2012). *Materials selection for lighter wagon design with a weighted property index method*. *Journal of materials&design*, 37, 470–

477. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.01.016>
71. Centro tecnológico del calzado y del plástico. (2015). Desarrollo de films biodegradables para films de acolchado agrícola BIODEG.
 72. Carmona, V. B., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., & Mattoso, L. H. C. (2015). Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA). *Journal of Polymers and the Environment*, 23(1).
 73. Echeverría, S. (2014). Bioplásticos para aplicaciones en envases y embalaje. Procesamiento, caracterización y comparación con materiales tradicionales (Doctoral dissertation, Universidad Nacional de Mar del Plata. Facultad de Ingeniería. Argentina).
 74. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (2021). *Vivimos en la Era del Plástico*. Recuperado de <https://www.conicet.gov.ar/vivimos-en-la-era-del-plastico/>
 75. Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP). Anuario Estadístico de la Industria Plástica (2015).
 76. Datos de mercado. (2016). Recuperado de <https://ecoplas.org.ar/datos-de-mercado/>
 77. Municipal de General Pueyrredón. La ciudad. Recuperado de <https://www.mardelplata.gob.ar/MardelPlata>
 78. Ministerio de Hacienda y Finanzas Públicas (2016). Petroquímica-Plástica. Informe de cadenas de valor.
 79. Tanque mezclador de alta cizalla pequeño de 100l-2000l, tanque de mezcla de acero inoxidable con agitador. Recuperado de <https://www.alibaba.com/>
 80. Extrusora de doble tornillo para fabricación de pellets. (2022). Recuperado de <https://www.alibaba.com/>.
 81. Cátedra de Ingeniería económica, F. de I. (UNMdP). Inversión. (2020)
 82. Municipal de General Pueyrredón. Parque Industrial General Savio. Recuperado de <https://www.mardelplata.gob.ar/parqueindustrial>
 83. Unión de obreros y empleados plásticos. (2022). Nuevas escalas de sueldos y salarios básicos. Recuperado de <https://www.uoyepweb.org.ar/escala-salarial/>
 84. Factura digital. (2022). Recuperado de <https://www.edeaweb.com.ar/>
 85. Cátedra de Ingeniería Económica, Facultad de Ingeniería. (UNMdP). Rentabilidad. (2020).