



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



Desarrollo de materiales compuestos para la fabricación de acolchados agrícolas biodegradables

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

Autora:

Exler Rocío DNI 42946327 Legajo 15518, rocioexler@gmail.com

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

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

01/09/2025

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 es desarrollado por 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/).

En calidad de TITULARES de los derechos de autor de la obra que se detalla a continuación, y sin infringir según mi conocimiento derechos de terceros, por la presente informo a la Facultad de Ingeniería de la UNMDP mi decisión de concederle en forma gratuita, no exclusiva y por tiempo ilimitado la autorización para:

- 1) Publicar el texto del trabajo más abajo indicado, exclusivamente en medio digital, en el sitio web de la Facultad y/o Universidad, por Internet, a título de divulgación gratuita de la producción científica generada por la Facultad, a partir de la fecha especificada.
- 2) Permitir a la Biblioteca que, sin producir cambios en el contenido, establezca los formatos de publicación en la web para su más adecuada visualización y la realización de copias digitales y migraciones de formato necesarias para la seguridad, resguardo y preservación a largo plazo de la presente obra:

Autor: Rodrigo Echeverri
 Documento: 42946327 Teléfono: 2233487780
 E-mail: rodrigo.echeverri@gmail.com Firma:

Firma:

Autor 2:
 Documento: Telefono:
 E-mail:

Firma 2

Director/a: **Leandro Ludueña**
Documento: **28204667** Leg. 13343/00..

Firma Director/a

Codirector/a:
Documento: Leg. Firma Codirector/a

Firma Codirector/a

2. Título obtenido:
Ingeniero en Materiales

3. Identificación/Título de la Obra:
Diagrama de materiales temporales para la fabricación
de acedados agrícolas biodegradables.

4.  AUTORIZO la publicación bajo con la licencia Creative Commons BY-NC-ND Atribución-NoComercial-Sin Obra Derivada.

5. Nota de Embargo: Para aquellas obras que NO pueden ser de acceso a texto completo por razones de acuerdos previos con empresas o instituciones; por razones de índole comercial u otras razones; se procederá según lo establecido en Art. 6 de la Ley 26899 de Repositorios digitales institucionales de acceso abierto:

ARTÍCULO 6° — En caso que las producciones científico-tecnológicas y los datos primarios estuvieran protegidos por derechos de propiedad industrial y/o acuerdos previos con terceros, los autores deberán proporcionar y autorizar el acceso público a los metadatos de dichas obras intelectuales y/o datos primarios, comprometiéndose a proporcionar acceso a los documentos y datos primarios completos a partir del vencimiento del plazo de protección de los derechos de propiedad industrial o de la entrada en vigor de los acuerdos previos antes referidos.

Aunteno, podrá existirse la difusión de aquellos datos primarios o resultados preliminares y/o definitivos de una investigación no publicada si *se prueba que dichos materiales son confidenciales*, requiriéndose a su vez la debida justificación instrumental de los motivos que impidan su difusión. Serán potestades de la institución de investigación con el consentimiento o equívoco de investigación, o de la Secretaría de Estado, el momento en que dicha información debiera darse a conocer. A los efectos de la presente ley se entenderá como "institución" a toda aquella información descriptiva sobre el contexto, calidad, condición o características de un recurso, dato u objeto, que tiene la finalidad de facilitar su búsqueda, recuperación, identificación, evaluación, preservación y/o interoperabilidad.

En razón de lo expuesto, si el Trabajo se encuentra comprendido en el caso de que su producción esté protegida por derechos de Propiedad Industrial y/o acuerdos previos con terceros que implique la confidencialidad de los mismos, el/la director/a debe indicar a continuación motivos y fecha de finalización del embargo:

NO SE AUTORIZA la publicación antes de la fecha
 ____/____/____ por lo siguientes motivos:

```

1 .....
2 .....
3 .....
4 .....
5 .....
6 .....
7 .....
8 .....
9 .....
10 .....
11 .....
12 .....
13 .....
14 .....
15 .....
16 .....
17 .....
18 .....
19 .....
20 .....
21 .....
22 .....
23 .....
24 .....
25 .....
26 .....
27 .....
28 .....
29 .....
30 .....
31 .....
32 .....
33 .....
34 .....
35 .....
36 .....
37 .....
38 .....
39 .....
40 .....
41 .....
42 .....
43 .....
44 .....
45 .....
46 .....
47 .....
48 .....
49 .....
50 .....
51 .....
52 .....
53 .....
54 .....
55 .....
56 .....
57 .....
58 .....
59 .....
60 .....
61 .....
62 .....
63 .....
64 .....
65 .....
66 .....
67 .....
68 .....
69 .....
70 .....
71 .....
72 .....
73 .....
74 .....
75 .....
76 .....
77 .....
78 .....
79 .....
80 .....
81 .....
82 .....
83 .....
84 .....
85 .....
86 .....
87 .....
88 .....
89 .....
90 .....
91 .....
92 .....
93 .....
94 .....
95 .....
96 .....
97 .....
98 .....
99 .....
100 .....

```

Cumplido el plazo del embargo, estará accesible a texto completo según contempla la normativa vigente.



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



Desarrollo de materiales compuestos para la fabricación de acolchados agrícolas biodegradables

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

Autora:

Exler Rocío DNI 42946327 Legajo 15518, rocioexler@gmail.com

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

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

01/09/2025

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

Resumen

El objetivo del trabajo consiste en mejorar las propiedades mecánicas y de interacción al agua (H_2O) en películas poliméricas biodegradables a base de almidón, mediante la introducción de diversos refuerzos a la matriz polimérica, analizando su adición a diferentes concentraciones en peso. La selección de estos refuerzos se llevó a cabo considerando criterios de accesibilidad, origen natural y su vínculo previo con la industria agrícola. Se estudió el efecto del agregado de Celulosa microcristalina (MCC), Quitosano (Q), Bentonita (Bent) y Bentonita modificada con quitosano (BentQ) a una matriz de almidón termoplástico (TPS). Para ello, se compararon los resultados de diferentes concentraciones de refuerzos frente a las propiedades medidas a la matriz sin aditivos adicionales. Las películas de TPS se fabricaron mediante un proceso de extrusión de mono tornillo y moldeo por compresión, y se sometieron a una amplia gama de técnicas de caracterización, entre ellas: morfológica (microscopio electrónico de barrido (SEM)); química (espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)); cristalinidad (difracción de rayos X (DRX)); térmica (análisis termogravimétrico (TGA)); mecánica (ensayo de tracción); propiedades al H_2O (contenido de humedad (CH)), absorción de humedad (AH) y solubilidad (S)); biodegradabilidad y ensayos biológicos. Los resultados obtenidos revelan que la incorporación de los diversos refuerzos en la matriz de almidón conlleva cambios significativos en todas las propiedades analizadas. Se han identificado formulaciones que presentan mejoras notables en las propiedades mecánicas y de interacción con el H_2O , sin perder su capacidad para la biodegradación, lo que las posiciona como candidatas idóneas para su implementación como acolchados agrícolas. Específicamente, se destaca el papel del Q como refuerzo que muestran un desempeño sobresaliente en términos de propiedades mecánicas, interacción con el H_2O y comportamiento biológico. Estas formulaciones presentaron una mejora de hasta un 23% en la resistencia a la tracción y un incremento del 47% en la elongación a la rotura respecto al TPS sin refuerzos. A su vez, se observó una reducción del 29% en la absorción de humedad (a 60% de humedad relativa) y de hasta un 31,3% en la solubilidad en H_2O , sin afectar su biodegradabilidad. Además, el Q aportó propiedades antimicrobianas, confirmadas mediante ensayos biológicos frente a *Escherichia coli*, lo que refuerza su potencial como material activo para aplicaciones agrícolas. Estas mejoras integradas justifican su elección como refuerzo principal frente a los demás evaluados, dada su capacidad para optimizar simultáneamente las propiedades mecánicas, funcionales y biológicas del TPS.

Abstract

The objective of this work is to improve the mechanical and water interaction properties of starch-based biodegradable polymeric films through the incorporation of several reinforcements into the polymer matrix, analyzing their addition at different weight concentrations. The selection of these reinforcements was based on criteria of accessibility, natural origin, and their previous linkage to the agricultural industry. The effects of incorporating microcrystalline cellulose (MCC), chitosan (Q), bentonite (Bent), and chitosan-modified bentonite (BentQ) into a thermoplastic starch (TPS) matrix were evaluated. For this purpose, the results at different reinforcement concentrations were compared against those of the matrix without additives. The TPS films were manufactured through extrusion and compression molding, and characterized using a wide range of techniques, including: morphological (scanning electron microscopy (SEM)); chemical (Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)); crystallinity (X-ray diffraction (XRD)); thermal (thermogravimetric analysis (TGA)); mechanical (tensile testing); water-related properties (moisture content (MC), moisture absorption (MA), and solubility (S)); and biodegradability. The results revealed that the incorporation of these reinforcements produced significant changes in all analyzed properties. Certain formulations showed remarkable improvements in both mechanical and water interaction properties, without compromising biodegradability, positioning them as promising candidates for use as agricultural mulch films. Specifically, chitosan stood out as a reinforcement showing outstanding performance in terms of mechanical, water-related, and biological behavior. These formulations achieved improvements of up to 23% in tensile strength and a 47% increase in elongation at break compared to neat TPS. Additionally, a 29% reduction in moisture absorption (at 60% relative humidity) and up to a 31,3% decrease in water solubility were observed, without affecting biodegradability. Moreover, chitosan contributed antimicrobial properties, confirmed through biological assays against *Escherichia coli*, reinforcing its potential as an active material for agricultural applications. These combined improvements justify its selection as the main reinforcement over the others evaluated, due to its ability to simultaneously enhance the mechanical, functional, and biological properties of TPS.

Abreviaciones

AC	Ácido cítrico.
Acr	Área de la región cristalina.
AD	H ₂ O destilada.
AH	Absorción de humedad.
Amuestra	Área total de la muestra.
AN	Almidón nativo.
Bent	Bentonita.
BentQ	Bent modificada con quitosano.
CH	Contenido de humedad.
DRX	Difracción de rayos X.
E	Módulo de Young.
FC	Flujo de caja.
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
GL	Glicerol.
H₂O	Agua.
HR	Humedad relativa.
HDPE	Polietileno de alta densidad.
IE	Valor del equipo instalado.
IF	Inversión fija.
IFT	Inversión fija total.
IT	Inversión total.
IW	Inversión de capital de trabajo.
LB	Luria Bertani.
LDPE	Polietileno de baja densidad.
MCC	Celulosa microcristalina.
nR	Tiempo de repago.
PCL	Policaprolactona.
PE	Polietileno.
PM	Pérdida de masa.
PP	Polipropileno.
PS	Poliestireno.
Q	Quitosano.
S	Solubilidad.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
TGA	Análisis termogravimétrico.
TIR	Tasa interna de retorno.
TPS	Almidón termoplástico.
TRMA	Tasa de rentabilidad mínima aceptable.

Xc	Grado de cristalinidad.
σr	Resistencia a la tracción.
ϵr	Elongación.

Tabla de contenido

1. Introducción	11
2. Materiales y máquinas	16
2.1. Materiales.....	16
2.2. Máquinas.....	17
3. Procedimiento experimental	18
3.1. Funcionalización de Bent a escala piloto.....	18
3.2. Procedimiento de procesamiento del TPS y elaboración de láminas.....	19
3.2.1. Preparación del TPS.....	19
3.2.2. Preparación de materiales compuestos	19
3.2.3. Extrusión de filamentos de material compuesto	21
3.2.4. Obtención de láminas de material compuesto.....	22
3.3. Caracterización.....	23
3.3.1. Ensayos de tracción.....	23
3.3.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	24
3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX).....	24
3.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)	25
3.3.5. Contenido de Humedad (CH).....	25
3.3.6. Absorción de Humedad (AH)	25
3.3.7. Solubilidad (S)	26
3.3.8. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	26
3.3.9. Biodegradación en suelo.....	27
3.3.10. Ensayos biológicos de actividad antimicrobiana.....	27
4. Resultados y discusión	28
4.1. Ensayos de tracción	28
4.1.1. Ensayos de tracción uniaxial TPS Bent.....	29
4.1.2. Ensayos de tracción uniaxial TPS Q	31
4.1.3. Ensayos de tracción uniaxial TPS MCC	35
4.1.4. Ensayos de tracción uniaxial TPS BentQ.....	37
4.2. Ensayos de FTIR.....	39
4.2.1. FTIR de refuerzos utilizados y matriz polimérica	39

4.2.1.1. Espectro FTIR del AN.....	40
4.2.1.2. Espectro FTIR de Bent.....	41
4.2.1.3. Espectro FTIR de Q.....	41
4.2.1.4. Espectro FTIR del MCC	42
4.2.1.5. Espectro FTIR de BentQ	43
4.2.2. FTIR de materiales compuestos	45
4.2.2.1. Espectro FTIR del TPS.....	47
4.2.2.2. Espectro FTIR de los materiales compuestos.....	48
Figura 16 a): TPS con Bent	48
Figura 16 b): TPS con BentQ.....	49
Figura 16 c): TPS con MCC.....	49
Figura 16 d): TPS con Q.....	50
4.2.2.3. Conclusión de los espectros FTIR de los materiales compuestos	50
4.3. DRX	51
4.3.1. Análisis de refuerzos orgánicos e inorgánicos y AN.....	51
4.3.1.1. DRX del AN	53
4.3.1.2. DRX de la Bent.....	54
4.3.1.3. DRX del Q	54
4.3.1.4. DRX del MCC.....	55
4.3.1.5. DRX de la BentQ	55
4.3.1.6. Cristalinidad de los refuerzos y el AN	56
4.3.2. Análisis de la matriz y los materiales compuestos reforzados	59
4.3.2.1 DRX del TPS (matriz)	59
4.3.2.2. Muestras con Bent.....	61
4.3.2.3. Muestras con Q	63
4.3.2.4. Muestras con MCC.....	64
4.3.2.5. Muestras con BentQ.....	66
4.3.3. Análisis de cristalinidad de los compuestos reforzados	68
4.4. TGA.....	69
4.4.1. Ensayos TGA en refuerzos y AN	69
4.4.1.1. Ensayo de TGA de la muestra de AN	73
4.4.1.2. Ensayo de TGA de la muestra de Bent.....	74
4.4.1.3. Ensayo de TGA de la muestra de Q	74

4.4.1.4. Ensayo de TGA de la muestra de MCC.....	75
4.4.1.5. Ensayo de TGA de la muestra de BentQ.....	76
4.4.1.6. Conclusiones de los ensayos TGA en los refuerzos y AN	76
4.4.2. Ensayos termogravimétricos en las formulaciones de los materiales compuestos y TPS.....	77
4.4.2.1. Ensayo TGA de TPS (matriz) común para todas las muestras compuestas	77
4.4.2.2. Perfil termogravimétrico de las muestras TPS Bent.....	78
4.4.2.3. Perfil termogravimétrico de las muestras TPS Q	80
4.4.2.4. Perfil termogravimétrico de las muestras TPS MCC	83
4.4.2.5. Perfil termogravimétrico de las muestras TPS BentQ	85
4.4.2.6. Conclusion de los ensayos de TGA a los materiales compuestos	87
4.5 Contenido de humedad (CH).....	88
4.6. Solubilidad (S).....	90
4.6.1. Análisis de muestras TPS Q:	91
4.6.2. Análisis de muestras TPS Bent:	92
4.6.3. Análisis de muestras TPS BentQ:	92
4.6.4. Análisis de muestras TPS MCC:	93
4.7. Absorción de humedad.....	93
4.7.1. Análisis de muestra de TPS	94
4.7.2. Análisis de muestras de TPS Bent.....	95
4.7.3. Análisis de muestras de TPS Q	96
4.7.4. Análisis de muestras de TPS MCC	97
4.7.5. Análisis de muestras de TPS BentQ	98
4.8. Análisis SEM	98
4.8.1. Análisis de materia prima Bent y formulaciones de TPS Bent	98
4.8.2. Análisis de materia prima Q y formulaciones de TPS Q	100
4.8.3. Análisis de materia prima MCC y formulaciones de TPS MCC	103
4.8.4. Análisis de materia prima BentQ y formulaciones de TPS BentQ	105
4.9. Ensayo de biodegradabilidad	107
Degradación del TPS puro	108
Efecto del Q (TPS Q)	109
Efecto de la Bent (TPS Bent)	112
Efecto de la BentQ (TPS BentQ).....	113

Efecto del MCC (TPS MCC).....	116
Conclusiones del ensayo de biodegradabilidad.....	118
4.10. Ensayos biológicos.....	119
4.10.1. Resultados del método 1	119
4.10.2. Resultados del método 2	120
4.10.3. Análisis de los resultados de ambos métodos.....	121
5. Análisis de factibilidad técnica y económica	121
5.1 Análisis factibilidad técnica	122
5.2 Análisis de factibilidad económica	123
5.2.1. Estudio de mercado	124
5.2.1.1. Producto.....	124
5.2.1.2. Mercado objetivo y estudio de la demanda.....	124
5.2.2. Ingeniería de la producción	126
5.2.2.1. Capacidad de planta.....	126
5.2.2.2. Proceso de producción	127
5.2.3 Requerimientos técnicos de la producción	127
5.2.3.1. Equipos	127
5.2.4 Factores variables.....	129
5.2.4.1 Materia prima	129
5.2.4.2. Mano de obra	130
5.2.4.3. Servicios auxiliares.....	131
5.2.5. Plan de negocios	132
5.2.5.1 Análisis FODA.....	132
5.2.5.2. Matriz FODA.....	133
5.2.6. Evaluación económica del proyecto	133
5.2.6.1. Terreno y construcción	133
5.2.6.2. Equipos	134
5.2.6.3. Inversión directa, indirecta y fija.....	134
5.2.6.4. Cálculo de costos variables	136
5.2.6.4.1. Materias primas	136
5.2.6.4.2. Costo mano de obra.....	137
5.2.6.4.3. Costo de servicios auxiliares.....	138
5.2.6.5. Análisis de costos variables.....	139

5.2.6.6. Análisis de costos fijos	139
5.2.6.7. Cálculo de costos totales unitarios	140
5.2.6.8. Capital de trabajo e inversión total.....	141
5.2.6.9. Precio de venta del producto en fábrica.....	141
5.2.6.10. Cuadro de flujo de fondos.....	141
5.2.7. Rentabilidad del proyecto.....	144
5.2.8. Conclusiones del análisis económico.....	145
6. Conclusiones del trabajo final	146
7. Apéndice.....	148
7.1. Apendice 1	148
7.2. Apéndice 2. Utilización del software ImageJ.....	154
7.3. Apéndice 3. Calendario de extracción de muestras para ensayo de biodegradabilidad	157
8. Bibliografía	161

1. Introducción

La producción y el consumo masivo de plásticos representan una de las principales fuentes de presión ambiental a nivel global. En 2024, la fabricación mundial de plásticos alcanzó aproximadamente 414 millones de toneladas, y si los actuales patrones de producción y consumo no cambian, se estima que esta cifra podría crecer hasta 750 millones de toneladas anuales para 2040 [1] [2]. Este incremento responde principalmente a las características favorables de los plásticos: su bajo costo, versatilidad y amplia disponibilidad, que han permitido su integración en numerosos sectores industriales [3]. Los principales consumidores de polímeros sintéticos son el sector de envases y embalajes, con un consumo de 158 millones de toneladas (Mt), seguido por la construcción (72 Mt), la industria automotriz (32 Mt), y otros sectores como los textiles, la electrónica y la agricultura [4]. En este último, los plásticos se utilizan extensamente en aplicaciones como películas para acolchado, invernaderos y sistemas de riego, que contribuyen a mejorar la productividad y eficiencia agrícola [4].

El crecimiento constante en la demanda de estos materiales genera aproximadamente 220 millones de toneladas de residuos plásticos anuales, de los cuales más de 70 millones no son gestionados de manera adecuada, acumulándose en vertederos, suelos y cuerpos de agua (H_2O) [1]. Se estima que al menos 1,4 Mt ingresan anualmente a los océanos, lo que tiene un impacto devastador sobre la biodiversidad marina y favorece la dispersión de microplásticos, contaminantes persistentes que afectan tanto la fauna como la salud humana [1] [3]. Además, el ciclo de vida completo de los polímeros sintéticos, que abarca desde la extracción de materias primas fósiles hasta su disposición final, contribuye aproximadamente con el 4% de las emisiones globales de gases de efecto invernadero [2]. Este porcentaje podría elevarse hasta un 19% en 2040 si no se adoptan medidas que modifiquen los procesos actuales [2].

Frente a este panorama, la necesidad de desarrollar materiales alternativos con menor impacto ambiental se ha convertido en una prioridad global. En este contexto, los materiales poliméricos de origen renovable, fabricados a partir de recursos naturales y con capacidad de degradación, han comenzado a tomar protagonismo como posibles sustitutos de los polímeros convencionales [5]. Aunque estos materiales representan actualmente solo el 1% del mercado mundial de plásticos, en 2024 la capacidad instalada para su producción alcanzó los 2,47 millones de toneladas, con proyecciones que estiman un crecimiento sostenido hasta superar

los 5,7 millones de toneladas para 2029 [4]. Dentro de estos polímeros sostenibles, los termoplásticos a base de almidón (TPS) destacan por su origen natural, abundancia, bajo costo y biodegradabilidad. Estas características los posicionan como una alternativa especialmente prometedora que permite una menor dependencia de recursos fósiles, alineándose con los objetivos globales de mitigación del cambio climático y la conservación ambiental.

El acolchado agrícola, también conocido como la técnica de "mulching", es un método que consiste en cubrir el suelo alrededor de los cultivos con una película o capa protectora, generalmente plástica, para modificar las condiciones del microclima del suelo y mejorar el rendimiento de los cultivos [6]. Esta película, usualmente de polietileno (PE), se coloca sobre la superficie del terreno antes o después de la siembra, y presenta múltiples beneficios como el control de malezas, la regulación de la temperatura y humedad del suelo, y la protección frente a la erosión [7], además del adelanto de la cosecha y la mejora en la calidad del producto [8]. También, permiten optimizar el uso de nutrientes y reducir la necesidad de mano de obra, lo que resulta clave en sistemas agrícolas con escasez y encarecimiento del trabajo rural [5][9]. Hay numerosas ventajas asociadas al empleo de los acolchados, pero su uso supone un importante coste que sólo es generalmente justificable en plantaciones con una elevada rentabilidad económica, principalmente en cultivos intensivos como la horticultura y la fruticultura [10].

Los materiales usados para fabricar acolchados son variados y pueden clasificarse en orgánicos (paja, compost, corteza) e inorgánicos (plásticos, geotextiles, gravas). [7] Sin embargo, los acolchados plásticos son los más difundidos en la agricultura comercial, debido a su bajo costo, durabilidad, resistencia química y facilidad de instalación [6]. Entre ellos, el PE destaca como el polímero más utilizado por su buena procesabilidad y propiedades físico-mecánicas [9]. Esto trae como consecuencia que, a pesar de sus ventajas agronómicas, los acolchados plásticos generen importantes problemas ambientales, especialmente por su lenta degradación y acumulación en el campo, lo cual afecta el paisaje, incrementa los costos de remoción y plantea riesgos de contaminación del suelo [7]. Por eso, ha crecido el interés en acolchados biodegradables elaborados a partir de polímeros naturales o sintéticos compostables, que permiten el abandono del residuo en el suelo, donde se descomponen al finalizar el ciclo del cultivo [11-13].

En los últimos años, se han logrado grandes avances en el desarrollo de productos agrícolas a base de materiales biodegradables [14] [15]. Específicamente, desde el punto de vista agroalimenticio se pretende reducir la cantidad de productos químicos que se aplican [16] y aumentar los rendimientos productivos a través de la optimización de los recursos, tales como el H₂O y los nutrientes del suelo utilizando

la menor cantidad de agroinsumos tóxicos posibles [17]. Una de las materias primas más estudiadas y prometedoras para la producción de plásticos biodegradables es el almidón, un polímero de carbohidrato natural y renovable que se obtiene a partir de cultivos como maíz, papa, yuca y trigo [18]. En comparación con la mayoría de los plásticos sintéticos, el almidón es una alternativa sostenible tanto por su origen renovable como por su potencial biodegradabilidad en condiciones ambientales o de compostaje [19].

El almidón es un polímero del grupo de los polisacáridos, al cual también pertenecen la celulosa, la hemicelulosa y la quitina, entre otros [20]. Su composición química depende de la planta, pero generalmente está compuesta por una mezcla del 20–30% en peso de amilosa y del 70–80% en peso de amilopectina [21], como se muestra en la Figura 1. La amilosa y la amilopectina están formadas por unidades de glucosa unidas principalmente por enlaces glucosídicos α -1,4, que conectan el carbono 1 de una unidad con el carbono 4 de la siguiente [22]. Estos enlaces α -1,4 se observan claramente en ambas estructuras de la Figura 1, tanto en la correspondiente a la amilosa, como en la cadena principal de la amilopectina. La amilosa es una cadena lineal compuesta por aproximadamente 200 a 12.000 unidades de glucosa, con una estructura helicoidal secundaria [21]. Por otro lado, la amilopectina es una macromolécula ramificada compuesta por entre 0.6 y 2.5 millones de unidades glicosídicas. Las ramificaciones están formadas por enlaces α -1,6, que enlazan el carbono 1 de una unidad de glucosa con el carbono 6 de otra. Este tipo de enlace, exclusivo de la amilopectina, puede identificarse en la Figura 1 como el punto de ramificación hacia arriba desde la cadena principal. En esta estructura, los enlaces α -1,6 ocurren cada 24–30 unidades de glucosa aproximadamente [23]. Las zonas adyacentes a estos puntos de ramificación corresponden a regiones amorfas, mientras que las cadenas más ordenadas forman regiones cristalinas con una conformación helicoidal [24].

Debido a esta organización estructural, el almidón presenta un menor grado de cristalinidad que la celulosa, lo cual facilita su biodegradación [25]. La parte semicristalina consiste principalmente en moléculas de amilopectina, cuyas ramificaciones se enrollan formando dobles hélices, las que a su vez forman laminillas cristalinas o “lamelas” con una distancia repetitiva de 9-10 nm [26]. Las zonas amorfas están compuestas de amilosa y ramificaciones de amilopectina desordenadas [27]. Sin embargo, en su forma nativa, no es un material termoplástico, ya que las fuertes interacciones intermoleculares por enlaces de hidrógeno impiden su fusión térmica antes de la degradación [28]. Además, sus propiedades mecánicas son deficientes tanto en rigidez como en tenacidad, lo que limita su uso directo en aplicaciones estructurales [26].

Durante el procesamiento del almidón nativo a TPS, el H_2O y otras sustancias como el glicerol (GL) desempeñan un papel indispensable [29], ya que funcionan como plastificantes que pueden formar enlaces de hidrógeno con el almidón. Debido a su estructura multihidroxilada, el almidón presenta una extensa red de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares que limitan su movilidad y procesabilidad [25]. Sin embargo, al incorporar plastificantes, se generan nuevos enlaces de hidrógeno entre el plastificante y las cadenas de almidón, lo que reduce la cohesión interna de las macromoléculas y permite que el material exhiba plasticidad y procesabilidad a temperaturas moderadas [20].

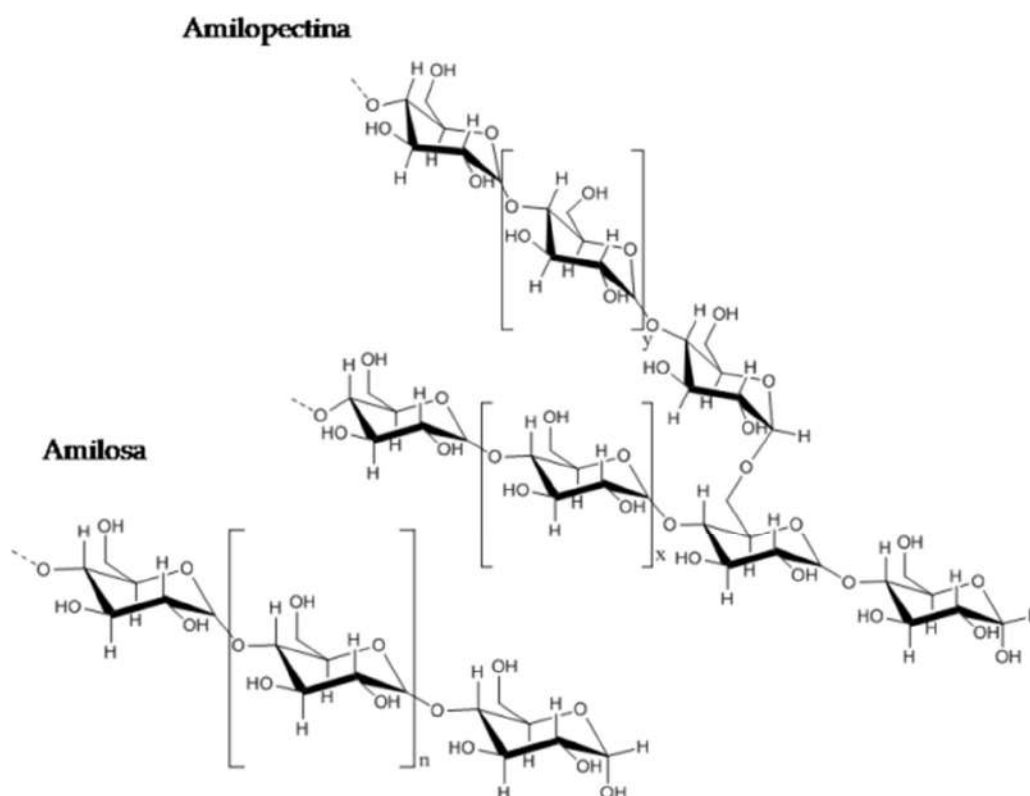


Figura 1: Grupos funcionales del almidón nativo

Frente a los polímeros plásticos no biodegradables, el TPS presenta desventajas tales como: su solubilidad (S) en H_2O , alta higroscopicidad, envejecimiento rápido debido a la retrogradación y pobres propiedades mecánicas, lo cual limita algunas aplicaciones tales como empaque y, en particular, como acolchado agrícola [30]. Estos problemas se han reducido cuando se incorporan en la matriz termoplástica rellenos naturales que sirven como material de refuerzo para mejorar las propiedades mecánicas [14]. En los últimos años, múltiples investigaciones han

explorado el refuerzo del TPS con distintos materiales de origen orgánico e inorgánico, con el objetivo de mejorar sus limitaciones inherentes en términos de resistencia mecánica, estabilidad térmica y sensibilidad a la humedad [31-34]. La incorporación de estos aditivos no solo ha permitido potenciar las propiedades funcionales de los biocompuestos, sino también diversificar sus aplicaciones, particularmente en el ámbito del envasado sostenible.

En este contexto, la utilización de arcillas como refuerzo inorgánico ha sido ampliamente documentada. En el estudio titulado: "*New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch–montmorillonite nanocomposites*", Aouada et al. [32] lograron desarrollar nanocompuestos de TPS mediante la incorporación de montmorillonita exfoliada por vía fundida. Este procedimiento permitió obtener una dispersión homogénea de las láminas de arcilla, lo cual se tradujo en una mejora significativa en las propiedades mecánicas y en la barrera al vapor de H₂O, sin afectar negativamente la biodegradabilidad del sistema. En una línea similar, Park et al. [31] evaluaron el comportamiento de híbridos biodegradables TPS/arcilla en su trabajo, donde evidenciaron mejoras tanto en la resistencia térmica como en la rigidez del material, ampliando así su potencial para aplicaciones estructurales en productos desechables o envases.

Por otro lado, Chen et al. [33], en su estudio propusieron el uso de celulosa microcristalina (MCC) como refuerzo natural. A través de un proceso de extrusión y prensado en caliente, obtuvieron materiales con propiedades mecánicas mejoradas, menor absorción de humedad y buena estabilidad dimensional, lo que los posiciona como candidatos adecuados para aplicaciones del tipo biodegradable [33]. Finalmente, Tomé et al. [34] exploraron un enfoque funcional al incorporar quitosano (Q) al TPS mediante mezclado en estado fundido. En su trabajo demostraron no solo una leve mejora mecánica, sino también una notable actividad antibacteriana contra *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, aportando así una dimensión activa al material que resulta particularmente atractiva para aplicaciones en contacto con alimentos [34].

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es la síntesis de materiales compuestos a base de TPS. Para esto se agregaron a la matriz de TPS, diversos refuerzos de origen biológica, Q, bentonita (Bent), MCC y Bent modificada con Q (BentQ), en diferentes porcentajes para crear formulaciones capaces de mostrar propiedades superiores. Esta tesis es la continuación de un trabajo final realizado en los últimos años donde se caracterizaron materiales basados en TPS para este mismo uso [15]. En dicha tesis se recomienda el estudio de materiales compuestos para la mejora de la performance de las películas desarrolladas.

En el presente trabajo final se fabricaron 15 materiales compuestos utilizando los refuerzos presentados anteriormente en concentraciones de 2,5; 5 y 7,5% p/p sobre una matriz de TPS. La selección de estos refuerzos respondió a su naturaleza contrastante: orgánicos, como el MCC y el Q, e inorgánicos, como la Bent. Esta estrategia permitió evaluar, de manera comparativa y combinada, la influencia de los diferentes tipos de refuerzos sobre el comportamiento global del TPS a iguales condiciones de procesamiento para analizar la efectividad de cada uno sobre la mejora de las propiedades mecánicas y de interacción con el agua del TPS. Asimismo, se incluyó un refuerzo híbrido, BentQ, con el fin de explorar posibles efectos sinérgicos en un mismo sistema matricial.

El abordaje propuesto se distingue de la mayoría de los estudios previos, que han analizado individualmente sistemas TPS reforzados con celulosa [33], arcillas [32] [31] o Q [34], pero que no han comparado ni combinado sistemáticamente estos materiales de naturaleza diferente. Este trabajo se plantea como una contribución novedosa al integrar refuerzos orgánicos e inorgánicos en un diseño experimental conjunto, lo cual permite identificar tendencias generales y formular criterios de selección más amplios. Además, se destaca el uso de una extrusora monotornillo para la fabricación de los materiales compuestos, una metodología que garantiza homogeneidad en el mezclado, control del proceso y escalabilidad, condiciones pocas veces utilizadas en combinación con matrices TPS y que otorgan al presente estudio una perspectiva de aplicación industrial más realista.

Una vez obtenidas las formulaciones, 13 de ellas fueron seleccionadas para su caracterización integral, que incluyó ensayos mecánicos (tracción uniaxial), térmicos (análisis termogravimétrico, TGA), morfológicos (SEM), interacción con H₂O (contenido de humedad (CH), absorción de humedad (AH), solubilidad (S)), análisis químicos (FTIR), estructurales (DRX), biológicos (ensayos antimicrobianos) y biodegradabilidad en condiciones controladas. Las tres formulaciones restantes fueron evaluadas únicamente mediante ensayos mecánicos. Finalmente, se llevó a cabo un estudio de factibilidad técnica y económica orientado a identificar las formulaciones más prometedoras para la aplicación propuesta.

2. Materiales y equipamiento

2.1. Materiales

Para la preparación de los materiales compuestos se utilizaron almidón de maíz nativo (AN, Buffalo®) como matriz principal, GL (Kubo) como plastificante líquido, ácido cítrico (AC, Kubo) como agente lubricante, incorporado en forma de polvo

sólido) y H₂O como disolvente. Como agentes de refuerzo se incorporaron polvo de celulosa microcristalina (MCC de Aldrich), polvo de quitosano de grado farmacéutico (Q, Farmacia Pereda) y polvo de arcilla bentonita (Bent, Minarmco). Todos los reactivos se utilizaron sin purificación adicional.

2.2. Máquinas

- Máquina universal de ensayos INSTRON Serie 4467 (Figura 2).



Figura 2: INSTRON Universal Tensile Testing Machine SERIE 4467.

- Mezcladora convencional (10 L)
- Extrusora monotornillo marca Industrias Moroz, modelo E22 144 D / 1, perteneciente a INTEMA (Figura 3)
- Prensa hidráulica para moldeo por compresión, marca PROFLOW, modelo AA001PHI0314, potencia 15 kW (Figura 4).
- Analizador térmico TGA: TG HI-Res, marca TA Instruments, modelo Q500.
- Espectrofotómetro infrarrojo por reflectancia total atenuada (ATR): Nicolet 6700, marca Thermo Scientific.

- Microscopio electrónico de barrido (SEM): Zeiss Sigma VP, operado con un voltaje de aceleración de 3 kV.



Figura 3: Extrusora monotornillo



Figura 4: Prensa hidráulica para moldeado por compresión

3. Procedimiento experimental

3.1. Funcionalización de Bent (BentQ) a escala piloto

La obtención de BentQ se realizó a escala piloto siguiendo una metodología adaptada de Giannandrea et al. [35], con ajustes en función de las condiciones del laboratorio y los equipos disponibles. El procedimiento consistió en dos etapas principales: la preparación de la suspensión de Bent y la preparación de la solución de Q, seguida de su combinación bajo condiciones controladas.

En primer lugar, se dispersaron 150 g de Bent, previamente secada en estufa durante 24 h a 110 °C y tamizada, en 6 L de H₂O destilada. La mezcla se llevó a un reactor de 10 L de capacidad, donde se mantuvo a 60 °C con agitación vigorosa durante 20 minutos, hasta obtener una suspensión homogénea con una concentración del 2,5 % p/p de arcilla. Simultáneamente, se preparó una solución de Q al 2,5 % p/p en ácido acético al 1 % v/v, usando una relación de 0,1 g de Q por g de Bent. La solución fue agitada mecánicamente durante 20 minutos con un agitador de paleta de cuatro hélices, a 45 °C y a una velocidad de 700 rpm, logrando

una completa solubilización del Q. Al finalizar este proceso, se verificó que el pH de la solución se encontraba en torno a 5, por lo que no fue necesario ajustarlo con NaOH, a diferencia de lo indicado en el procedimiento original.

Una vez listas ambas fases, la solución de Q se incorporó progresivamente a la suspensión de Bent bajo agitación constante (100 rpm), manteniendo la temperatura a 60 °C durante 30 minutos para favorecer la interacción entre los grupos funcionales del Q y la superficie de la Bent. Finalmente, la mezcla fue sometida a lavado con H₂O destilada, centrifugada y posteriormente liofilizada, obteniéndose así el material BentQ.

3.2. Procedimiento de procesamiento del TPS y elaboración de láminas

3.2.1. Preparación del TPS

La preparación del TPS comenzó con una premezcla de materias primas. Se utilizó AN, GL, H₂O y AC en proporciones definidas. En la Tabla 1 se observan estas proporciones para el TPS puro de base. Se pesaron los sólidos (AN y AC) y se mezclaron manualmente con cuchara sopera en una bacha de mezclador universal (Figura 5). Por otro lado, el GL y el H₂O se mezclaron por separado y luego se incorporaron lentamente a los sólidos, mezclando durante cinco minutos adicionales. La mezcla se homogeneizó durante 40 minutos en el mezclador, asegurando el raspado de las paredes de la bacha para evitar acumulaciones. Finalmente, la pasta obtenida se reservó para la etapa de extrusión.

Tabla 1: Porcentajes de componentes para la preparación de TPS

Peso	AN 67% p/p (gr)	GL 21% p/p (gr)	H ₂ O 10% p/p (gr)	AC 2% p/p (gr)
1 Kg de TPS	670	210	100	20

3.2.2. Preparación de materiales compuestos

Se utilizó TPS como matriz para la fabricación de 15 materiales compuestos, incorporando refuerzos 100% de origen biológico con el objetivo de no comprometer el comportamiento biodegradable del TPS. Los refuerzos seleccionados fueron Q, Bent, BentQ y MCC, los cuales se incorporaron en diferentes proporciones: 2,5%, 5% y 7,5% en peso respecto a la masa de TPS, con el fin de estudiar su influencia en las propiedades del material resultante.

Procedimiento de incorporación de los refuerzos:

- Bent y BentQ: Los refuerzos se dejaron en reposo con los plastificantes (GL y H₂O) desde el día anterior a la preparación de las muestras. Esta mezcla fue dejada en reposo durante la noche y, al día siguiente se incorporó al resto de los componentes para obtener las formulaciones.
- MCC: Este refuerzo se añadió directamente durante el proceso de mezclado de los componentes para la obtención del TPS+refuerzo.
- Q: Se elaboraron dos grupos de formulaciones con este refuerzo. En el primer caso, el Q se agregó directamente durante el mezclado de los componentes para obtener el TPS. En el segundo caso, el Q se dejó en reposo con los plastificantes durante la noche, y al día siguiente se incorporó al proceso de mezclado con los demás componentes.

Es importante aclarar que, si bien se elaboraron muestras con ambos métodos de incorporación del Q, únicamente se realizaron ensayos mecánicos sobre ambos grupos de formulaciones. El resto de los ensayos de caracterización (absorción de humedad, análisis térmicos, estructurales, etc.) se llevaron a cabo exclusivamente con las muestras obtenidas mediante el segundo método, es decir, aquellas en las que el Q fue previamente dejado en reposo con los plastificantes (TPS Q). En la Tabla 2 se muestran las formulaciones realizadas en esta tesis junto con cada denominación.



Figura 5: Preparación de los componentes para el mezclado**Tabla 2:** Materiales compuestos obtenidos

Tipo de refuerzo	2,5% de refuerzo	5% de refuerzo	7,5% de refuerzo
Bent	TPS Bent 2,5	TPS Bent 5	TPS Bent 7,5
BentQ	TPS BentQ 2,5	TPS BentQ 5	TPS BentQ 7,5
MCC	TPS MCC 2,5	TPS MCC 5	TPS MCC 7,5
Q' (Primera formulación)	TPS Q' 2,5	TPS Q' 5	TPS Q' 7,5
Q (Segunda formulación)	TPS Q 2,5	TPS Q 5	TPS Q 7,5

3.2.3. Extrusión de filamentos de material compuesto

La extrusión del TPS se llevó a cabo en una extrusora monotornillo marca Industrias Moroz, modelo E22 144 D / 1, perteneciente a INTEMA (Figura 3), equipada con una camisa de 380 mm, una relación L/D de 22,4, y un cabezal cilíndrico de 3,4 mm de diámetro y 30 mm de longitud. El perfil de temperaturas utilizado fue: 60 °C / 100 °C / 110 °C / 110 °C / 90 °C y la velocidad de rotación de tornillo fue de 74 RPM. Una vez alcanzada la temperatura de set-point, se purgó el sistema con PCL antes de alimentar el material TPS. La pasta obtenida en la premezcla fue incorporada manualmente con cuchara en la garganta de alimentación, cuidando de mantener un flujo constante y evitando el contacto directo con el tornillo de la extrusora. Los filamentos obtenidos fueron cortados en tramos de aproximadamente medio metro y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Luego, se realizó una nueva purga con PCL y se apagó el equipo. Las figuras 6 y 7 muestran representativamente el proceso de extrusión llevado a cabo para la obtención de las distintas formulaciones.



Figura 6: Extrusión del material

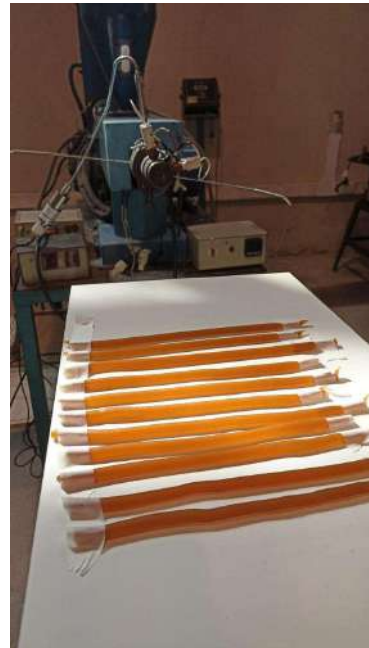


Figura 7: Material extrudado

3.2.4. Obtención de láminas de material compuesto

La preparación de las láminas de TPS por moldeo por compresión se realizó inmediatamente después de la extrusión para evitar la retrogradación del almidón. Se utilizó una prensa hidráulica con control de temperatura (Figura 4) y placas de 100 mm × 150 mm × 1 mm. La prensa se precalentó a 120 °C y se preparó un sándwich con una lámina de teflón, aproximadamente 50 g de filamentos extruidos y otra lámina de material antiadherente dispuestos entre las placas metálicas. Una vez alcanzada la temperatura, se aplicó una presión de 50 kg/cm² durante 10 minutos. Posteriormente, se desconectó el sistema de calentamiento, manteniendo la presión mientras se enfriaba el conjunto con H₂O hasta alcanzar entre 30–40 °C. Finalmente, se liberó la presión y se desmoldó la lámina. La figura 8 representa una lámina de TPS finalizado el proceso de moldeo por compresión.

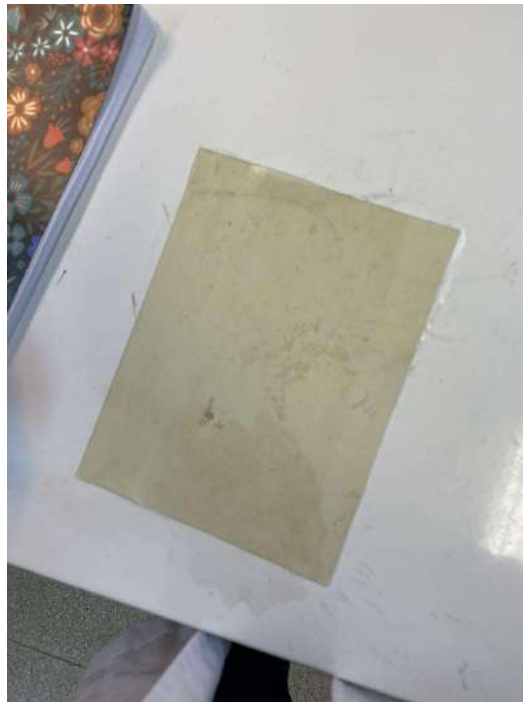


Figura 8: Ejemplo de lámina obtenida luego de la prensa

3.3. Caracterización

3.3.1. Ensayos de tracción

Para los ensayos de tracción se utilizó una Máquina de ensayos Universal EMIC 23-50 donde se colocaron 5 probetas por cada material ensayado (Figura 10). Cada ensayo de tracción fue hecho siguiendo lo dictaminado en la NORMA ASTM D638 para ensayos de tracción uniaxiales para muestras poliméricas de más de 1 mm de espesor. Los valores obtenidos fueron graficados en diagramas tensión (σ) en función de la deformación (ϵ) pudiendo calcular de esta manera valores correspondientes a tensión a la rotura (σ_{rotura}), deformación a la rotura (ϵ_{rotura}) y Módulo de Young (E). El procedimiento de análisis fue el descrito en el Apéndice 1.A.



Figura 10: Ensayo de tracción uniaxial en curso

3.3.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se obtuvieron espectros FTIR utilizando un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet 6700 Thermo Scientific mediante reflectancia total atenuada (ATR). Las mediciones se realizaron en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} , con 64 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} , a temperatura ambiente.

3.3.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Se llevaron a cabo ensayos de DRX en las muestras de TPS con cada refuerzo y de las materias primas, utilizando un difractómetro X-Pert Pro operado a 40 kV y 30 mA, con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). La velocidad de exploración fue de $1^\circ/\text{min}$ con un paso de 0.02° . Se investigó el rango de $1,5^\circ$ a 30° , y el grado de cristalinidad (X_c) se calculó comparando las áreas de sección cristalina del espectro (X_{cr}) con el área total del difractograma ($A_{muestra}$), según la Ecuación 1 [36].

$$X_c(\%) = \frac{A_{cr}}{A_{muestra}} \times 100$$

Ecuación 1. Cálculo de porcentaje de cristalinidad

3.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El TGA se realizó utilizando un analizador térmico TG HI-Res, marca TA Instruments, modelo Q500. Se emplearon aproximadamente 20 mg de muestra de cada una de las películas de TPS con refuerzos, además de las materias primas utilizadas. Las pruebas se llevaron a cabo con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C, en un flujo de nitrógeno de 60 ml/min. La derivada de la curva TGA con respecto a la temperatura permitió identificar las temperaturas correspondientes a la máxima velocidad de degradación térmica (T_m), comienzo (T_i) y final (T_f) de la etapa principal de degradación.

3.3.5. Contenido de Humedad (CH)

El CH se determinó por diferencia de peso (Ecuación 2), comparando la masa de la muestra antes del secado a 100 °C durante 24 horas (m_i) con la masa posterior al secado (m_f). Se utilizó aproximadamente 0.5 g de cada muestra. El resultado se expresará como el promedio de tres replicas junto con la variación estándar.

$$H(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Ecuación 2. Cálculo de CH

3.3.6. Absorción de Humedad (AH)

Se prepararon muestras con un área de 1 cm², por triplicado para cada formulación, y se secaron a 40 °C durante 48 horas. Posteriormente, se midieron las masas iniciales secas (m_0) y se colocaron en recipientes a 90% y 60% de humedad relativa (HR) a temperatura ambiente. Se registraron las masas en diferentes tiempos de exposición (m_t) hasta alcanzar la humedad de equilibrio. Este estado se alcanza cuando el material deja de ganar o perder H₂O, es decir, cuando la cantidad de

humedad que absorbe del ambiente es igual a la que libera. La humedad de equilibrio depende tanto de las propiedades intrínsecas del material, como de su estructura y afinidad con el H₂O, como de las condiciones externas, especialmente la temperatura y la humedad relativa [37]. La absorción de humedad se calculó mediante la Ecuación 3. Es importante resaltar que se utilizaron 3 muestras de cada formulación en cada pesaje para minimizar errores.

$$AH(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

Ecuación 3. Cálculo de absorción de humedad

3.3.7. Solubilidad (S)

El ensayo de S consistió en secar muestras de entre 0,4 y 0,6 gramos de cada formulación, en triplicado, en un horno a 100 °C durante 24 horas. Luego, se pesaron las muestras y se sumergieron en 50 ml de H₂O destilada a temperatura ambiente durante 24 horas. Tras la eliminación del H₂O, las películas se colocaron en una estufa a 100 °C durante 24 horas y se registró su masa final. El porcentaje de S se determinó con la Ecuación 4, donde m_i y m_f representan las masas iniciales y finales respectivamente.

$$S(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100$$

Ecuación 4. Cálculo del porcentaje de solubilidad

3.3.8. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el propósito de analizar el tamaño, la distribución y la morfología de los refuerzos utilizados, se preparó una alícuota 0,1 g de cada materia prima en 10 ml de H₂O destilada. Esta solución se depositó en una placa de vidrio para su evaluación mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La muestra fue recubierta con una delgada capa de oro.

La morfología de la superficie de criofractura y la superficie externa de cada muestra de TPS se estudió utilizando un microscopio Zeiss Sigma VP con un voltaje de aceleración de 3 kV. La criofractura se realizó mediante inmersión en nitrógeno líquido. Para el análisis superficial, se emplearon portamuestras de aluminio con

cinta bifaz, y las muestras fueron recubiertas por "sputtering" con una capa fina de plata para garantizar la conductividad eléctrica.

Se utilizó el programa Image J como analizador de imágenes y se explica cómo se empleó en el Apéndice 2.

3.3.9. Biodegradación en suelo

El ensayo de biodegradabilidad se llevó a cabo con 11 muestras de cada material, por triplicado. Las dimensiones de las probetas fueron de $3 \times 3 \text{ cm}^2$, y fueron previamente secadas en una estufa a 40°C hasta peso constante (m_0). Luego fueron colocadas y rotuladas en mallas para ser a continuación enterradas en macetas de $18,5 \times 74 \times 20 \text{ cm}^3$, 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 50 y 70% (mantenido mediante el agregado periódico de H_2O).

Se removieron 3 muestras de cada material cada aproximadamente 2 semanas (el calendario de muestreo se encuentra en el Apéndice 3 al final del informe), se lavaron cuidadosamente con H_2O destilada para eliminar restos de sustrato y microorganismos y se secaron con papel absorbente. Se secaron las muestras previamente a medir su masa (m_t).

Se calculó el porcentaje de pérdida de peso PM a partir de la Ecuación 5.

$$PM(\%) = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad \text{Ecuación 5. Cálculo de pérdida de peso}$$

3.3.10. Ensayos biológicos de actividad antimicrobiana

Se evaluó la actividad antimicrobiana de acolchados de TPSQ y TPS BentQ al 2.5% y 7.5%, utilizando dos metodologías y *Escherichia coli* (cepa K12 RP437) como microorganismo modelo. En el primer método, cuadrados de $3 \times 3 \text{ cm}$ de acolchado, esterilizados con alcohol al 70%, se inocularon con 150 μl de un cultivo diluido de *E. coli* (1:500 en LB), se cubrieron con parafilm y se incubaron 24 horas a 37°C . El inóculo se recuperó irrigando la superficie con solución neutralizante (10 ml en total) y se determinaron las unidades formadoras de colonias (UFC) mediante diluciones seriadas. En el segundo método, fragmentos de 40 mg de acolchado ($2 \times 2 \text{ mm}$),

también esterilizados, se mezclaron con 540 μ l de LB diluido y 60 μ l de un cultivo de *E. coli* (1×10^7 UFC/ml), incubándose 24 horas a 37 °C con agitación. Las UFC se contaron tras sembrar diluciones en placas con LB-agar y utilizar gotas con menos de 20 colonias. Los controles incluyeron cultivos en ausencia de acolchados y gotas en placas de Petri estériles.

4. Resultados y discusión

4.1. Ensayos de tracción

Los ensayos mecánicos son indispensables para caracterizar la integridad de los materiales sintetizados teniendo en cuenta el alto nivel de esfuerzos a los que se verán sometidos los acolchados agrícolas. En la Tabla 3 se detallan valores obtenidos de σ , ε y E de las distintas muestras analizadas a fin de obtener una visión comparativa de los resultados. En el Apéndice 1 se pueden encontrar tablas con los resultados detallados incluidos errores.

Tabla 3: Resultados del ensayo de tracción uniaxial

Muestra	σ de rotura [MPa]	ε a la rotura [%]	E [MPa]
TPS	$3,1 \pm 0,1$	$26,4 \pm 1,1$	$36,3 \pm 2,8$
TPS bent 2,5	$2,3 \pm 0,2$	$16,8 \pm 1,4$	$43,1 \pm 4,1$
TPS bent 5	$2,4 \pm 0,2$	$16,6 \pm 1,7$	$40,2 \pm 3,3$
TPS bent 7,5	$2,5 \pm 0,2$	$17,4 \pm 1,1$	$51,0 \pm 6,5$
TPS Q 2,5	$3,8 \pm 0,1$	$36,4 \pm 1,7$	$42,6 \pm 2,4$
TPS Q 5	$3,8 \pm 0,3$	$39,0 \pm 4,7$	$52,9 \pm 5,6$
TPS Q 7,5	$3,6 \pm 0,1$	$29,4 \pm 2,3$	$51,5 \pm 4,4$
TPS Q' 2,5	$3,5 \pm 0,2$	$32,5 \pm 2,6$	$39,2 \pm 5,0$
TPS Q' 5	$3,7 \pm 0,1$	$32,4 \pm 1,5$	$49,7 \pm 5,4$
TPS Q' 7,5	$3,4 \pm 0,2$	$23,6 \pm 2,4$	$52,2 \pm 9,0$
TPS MCC 2,5	$2,6 \pm 0,2$	$14,5 \pm 1,1$	$45,6 \pm 5,5$
TPS MCC 5	$2,8 \pm 0,2$	$16,3 \pm 1,1$	$48,4 \pm 5,3$
TPS MCC 7,5	$2,7 \pm 0,3$	$11,4 \pm 1,1$	$54,5 \pm 3,9$

TPS bentQ 2,5	$2,5 \pm 0,2$	$17,4 \pm 1,1$	$36,9 \pm 7,7$
TPS bentQ 5	$2,1 \pm 0,4$	$11,2 \pm 4,1$	$44,3 \pm 2,7$
TPS bentQ 7,5	$2,3 \pm 0,3$	$16,4 \pm 2,1$	$35,2 \pm 6,8$

Las Figuras 11, 12, 13 y 14 muestran los gráficos de σ vs ε comparando los distintos refuerzos orgánicos e inorgánicos (TPS Bent, TPS Q, TPS BentQ, TPS MCC) de materiales compuestos con una muestra de TPS sin refuerzos.

4.1.1. Ensayos de tracción uniaxial TPS Bent

Se presentan los resultados del ensayo de tracción uniaxial para las muestras de TPS sin refuerzo y TPS reforzadas con Bent en concentraciones de 2,5 %, 5 % y 7,5 % en la Figura 11 y en la Tabla 3 .

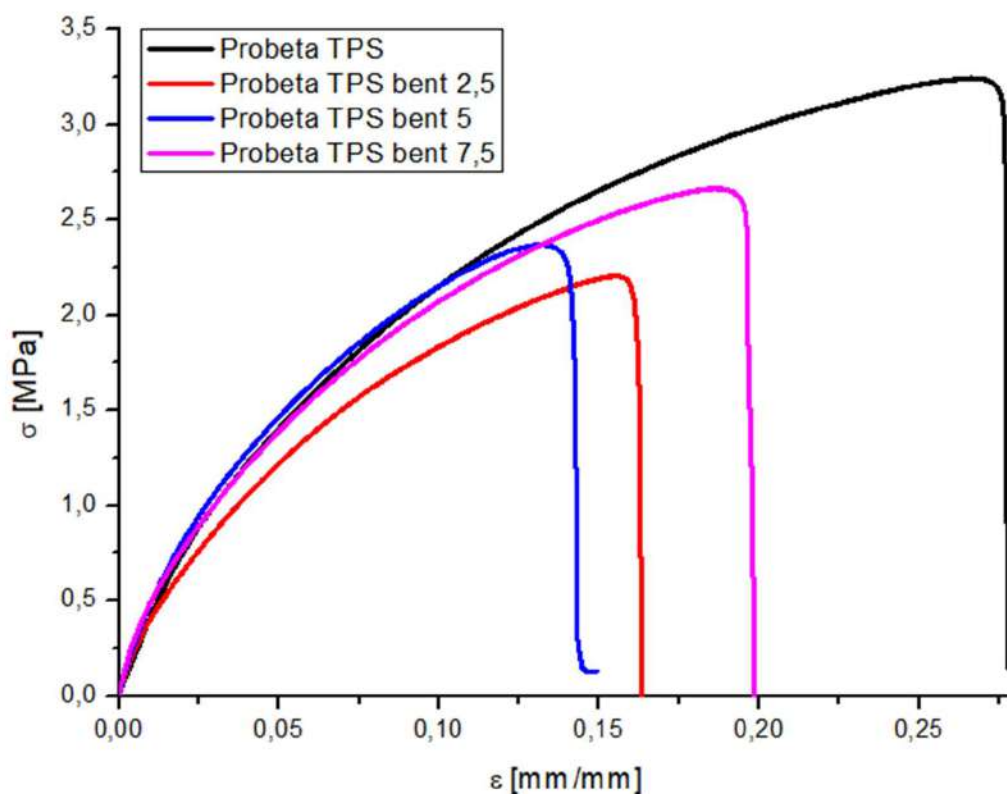


Figura 11: σ vs ε para TPS y las formulaciones de TPS Bent 2,5/ TPS Bent 5/ TPS Bent 7,5

El análisis de estos datos muestra que, en contraste con lo reportado en la literatura para sistemas TPS–arcilla, donde generalmente se observa una mejora en

propiedades mecánicas al incorporar Bent [31][38,39], en este trabajo todas las formulaciones reforzadas presentan una disminución tanto en la σ como en la ϵ , respecto del TPS puro.

La muestra TPS mostró un valor promedio de σ de $3,1 \pm 0,1$ MPa, una ϵ de $28,4 \pm 1,1$ %, con un E de $36,3 \pm 2,8$ MPa. Al incorporar Bent, se registraron valores inferiores para todas las concentraciones: TPS Bent 2,5 alcanzó una σ de $2,3 \pm 0,2$ MPa, TPS Bent 5 de $2,4 \pm 0,2$ MPa y TPS Bent 7,5 de $2,5 \pm 0,2$ MPa. En cuanto al E, se observaron valores de $43,1 \pm 4,1$ MPa, $40,2 \pm 3,3$ MPa y $51,0 \pm 6,5$ MPa respectivamente, mostrando una tendencia leve al incremento con el aumento de la carga, aunque sin lograr compensar la pérdida de resistencia ni de deformabilidad. Estos resultados se alejan de los valores esperados para otros sistemas TPS+refuerzo. Diversos estudios han demostrado que la incorporación de arcillas como la Bent puede mejorar significativamente las propiedades mecánicas de los polímeros biodegradables, siempre que se logre una adecuada dispersión y exfoliación de las láminas dentro de la matriz [32][40,41]. La interacción entre los grupos hidroxilo del almidón y las superficies polares de las arcillas facilita la formación de estructuras intercaladas o exfoliadas que restringen la movilidad de las cadenas poliméricas, mejorando la transferencia de esfuerzos y aumentando la rigidez y la resistencia del material [42,43].

En este trabajo, sin embargo, los datos mecánicos indican que dichas estructuras no fueron alcanzadas. Esto se ve reforzado por el análisis morfológico mediante SEM (Sección 4.8.), donde las micrografías correspondientes a las muestras TPS Bent mostraron aglomerados de partículas mal distribuidos, especialmente notables en las formulaciones con 5 % y 7,5 % de refuerzo. En particular, en la muestra TPS Bent 5, se identificaron aglomerados de mayor tamaño que no se encuentran completamente integrados a la matriz (Figura 34), lo que sugiere una dispersión deficiente y la existencia de discontinuidades estructurales. La presencia de estos aglomerados puede actuar como puntos de inicio de falla bajo solicitaciones mecánicas, generando zonas de concentración de tensiones y reduciendo la capacidad del material para deformarse sin romperse [39]. Esta hipótesis también explica la disminución de ϵ_{rotura} en todas las formulaciones TPS Bent: mientras que el TPS puro alcanzó una elongación de casi 30%, las muestras reforzadas se ubicaron alrededor del 17%.

Respecto al E, que representa la rigidez inicial del material, se observó un leve aumento con la incorporación de Bent, en línea con lo reportado por otros autores [32][43]. Esta suba puede deberse a que, aunque no se logra una dispersión ideal, las partículas rígidas de la arcilla aún actúan como elementos que restringen la

deformación elástica inicial, aumentando la resistencia a pequeñas deformaciones [42].

Sin embargo, en ausencia de una buena interacción interfacial, este efecto no se traduce en una mejora integral del desempeño mecánico. De hecho, la falta de cohesión entre la matriz y el refuerzo impide una transferencia efectiva de esfuerzos, y, por lo tanto, limita el aprovechamiento del potencial de refuerzo de la Bent. Este comportamiento también es consistente con lo observado en los espectros FT-IR (Sección 4.2.), donde no se identificaron desplazamientos de bandas que indiquen la formación de nuevas interacciones químicas entre el almidón y la Bent, lo que sugiere que las interacciones son, predominantemente, físicas y débiles [44].

En conjunto, los resultados indican que, si bien la incorporación de Bent genera un leve aumento en la rigidez del material, la resistencia mecánica y la deformabilidad disminuyen como consecuencia de una dispersión inadecuada del refuerzo, y de la formación de zonas estructuralmente débiles. Estos hallazgos subrayan la importancia de la calidad de dispersión y de la compatibilidad interfacial en los materiales compuestos TPS Bent, y explican por qué, en este caso, no se logró reproducir los beneficios reportados por otros trabajos.

4.1.2. Ensayos de tracción uniaxial TPS Q y TPS Q'

En la Figura 12 se presentan los gráficos esfuerzo-deformación (σ - ϵ) correspondientes a las películas de TPS reforzadas con Q y Q' con distintas concentraciones (2,5 %, 5 % y 7,5 %), comparadas con el TPS sin refuerzo. Los valores promedio de σ , ϵ y E se detallan en la Tabla 3. Los resultados evidencian una mejora significativa en el desempeño mecánico con la incorporación de Q como refuerzo orgánico.

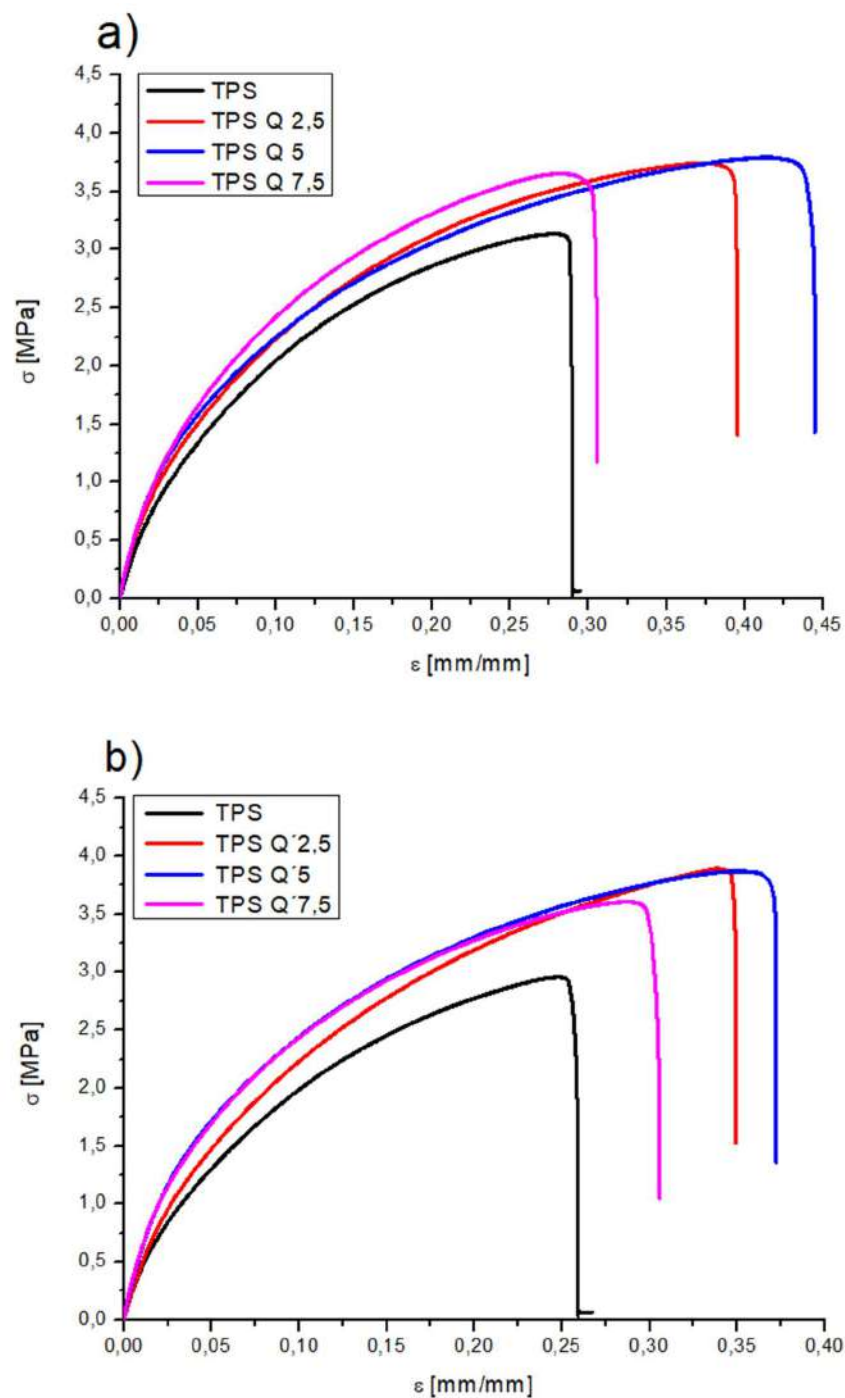


Figura 12: σ vs ϵ para TPS y las formulaciones con Q a) TPS Q 2,5/ TPS Q 5/ TPS Q 7,5 b) TPS Q' 2,5/ TPS Q' 5/ TPS Q' 7,5

La formulación TPS Q 5 fue la que presentó el mejor desempeño, con un aumento de σ_{rotura} del 29,9% frente al TPS puro y del 33,8% en la ϵ_{rotura} . También un E de

52,9 $\pm$ 5,6 MPa, en comparación del encontrado para el TPS puro de 36,3 $\pm$ 2,8 MPa. Este incremento puede atribuirse a la capacidad del Q para establecer múltiples enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo del almidón y el GL, lo cual favorece una red de interacción física más densa [45,46]. Además, la compatibilidad química entre ambos polisacáridos, reforzada por la presencia de grupos amino en el Q, contribuye a una mejor transferencia de tensiones y una mayor cohesión interna de la matriz [34][47].

Este comportamiento es consistente con lo observado en los análisis de DRX (Sección 4.3.), donde se verificó que todas las formulaciones TPS Q presentan un halo amorfo centrado en $2\theta \approx 20^\circ$, sin aparición de nuevas fases cristalinas. Esto indica que, si bien el Q tiene cierto carácter semicristalino, su incorporación al TPS no genera estructuras cristalinas nuevas, las cuales pueden fragilizar el sistema, ni afecta sustancialmente el orden estructural global. En su lugar, el refuerzo parece integrarse correctamente, generando una redistribución local de las cadenas sin promover intercalaciones definidas, tal como lo describen Tomé et al. [34] y Xu et al. [47].

Sin embargo, a concentraciones altas como el 7,5%; el exceso de Q puede comenzar a afectar negativamente la uniformidad del sistema. Aunque TPS Q 7,5 mantuvo una alta σ (cercana a 3,6 MPa) y una E de 51,5 $\pm$ 4,4 MPa, la ϵ descendió a un 30% aproximadamente, lo cual puede relacionarse con un comportamiento más frágil. Este resultado coincide con lo observado en la micrografía SEM de dicha muestra (Figura 36) donde se identificaron fisuras profundas, cavidades múltiples y aglomerados visibles de Q mal integrados cuando el porcentaje de relleno alcanza el 7.5%. Esta morfología evidencia una saturación del sistema, en la cual el refuerzo excede la capacidad de interacción con la matriz, generando discontinuidades estructurales [34][38].

Por el contrario, la muestra TPS Q 2,5; con valores intermedios, mostró una buena integración inicial del refuerzo. Las imágenes SEM (Figura 36) revelaron una superficie homogénea, con escasas partículas visibles incluso a altas magnificaciones, lo que sugiere una dispersión eficiente del Q a bajas concentraciones. Este comportamiento puede explicarse, como se mencionó anteriormente, a la buena compatibilidad interfacial entre el Q y el almidón, que permite establecer enlaces sin generar tensiones internas importantes ni afectar la movilidad de las cadenas [45,46].

En términos de E, se observa que las formulaciones TPS Q 5 y TPS Q 7,5 mantienen valores elevados y similares entre sí, mientras que TPS Q 2,5 presenta una leve disminución. Este comportamiento podría deberse a que una cantidad moderada de

Q actúa como agente compatibilizante sin rigidizar excesivamente el sistema, pero a concentraciones más altas se alcanza un equilibrio entre rigidez y cohesión estructural que resulta en un aumento de E [45]. No obstante, el exceso de Q, al formar dominios aglomerados, puede comenzar a generar zonas de debilidad local, como se evidenció en el análisis morfológico. Este patrón de resultados es coherente con lo reportado por Liu et al. [45], quienes observaron una mejora progresiva de las propiedades mecánicas con el aumento del contenido de Q, hasta un 36% de relleno, a partir del cual los beneficios comienzan a estabilizarse o disminuir. Asimismo, Krystyjan et al. [46] señalaron que el Q, si bien mejora la cohesión de las matrices poliméricas, puede inducir fragilidad si no se logra una dispersión homogénea o si se excede la cantidad óptima de refuerzo.

En cuanto a las formulaciones TPS Q' analizadas, se observa que en general presentan propiedades mecánicas levemente inferiores en comparación con las muestras TPS Q. En el caso de σ_{rotura} , los valores obtenidos para TPS Q' fueron, en su mayoría, ligeramente menores a los registrados para las formulaciones equivalentes de TPS Q, con excepción de la muestra con 7,5 % de refuerzo, que mostró una ligera mejora. Esta misma tendencia se repite para el E , mientras que, en el caso de la ϵ_{rotura} , la diferencia es más marcada: las muestras TPS Q' exhibieron una mayor disminución en este parámetro. Este comportamiento puede atribuirse a las diferencias en los métodos de obtención de los compuestos (ver Sección 3.2.2). En particular, la técnica utilizada para preparar las muestras TPS Q, que incluyó un período de reposo del Q en presencia de los plastificantes antes de su incorporación a la matriz, podría haber favorecido una mayor integración estructural del refuerzo, aumentando la elongación del sistema final. Igualmente, es importante destacar que, si bien se evidencian variaciones sutiles entre ambas metodologías, estas no resultaron en cambios significativos en el comportamiento mecánico global del material. Tanto las formulaciones TPS Q como TPS Q' superaron ampliamente las propiedades mecánicas observadas para el TPS sin refuerzo, lo que confirma la efectividad del Q como agente reforzante en ambos procedimientos, sin embargo, al ser los resultados de las formulaciones con TPS Q levemente mejores, se decidió utilizar únicamente estas muestras para los ensayos posteriores.

En conclusión, los resultados de los ensayos mecánicos para TPS Q indican que el Q puede actuar como un refuerzo eficaz, capaz de mejorar simultáneamente σ , ϵ y E , siempre que se mantenga una relación balanceada entre concentración e interacción con la matriz. La formulación TPS Q 5 representa el punto óptimo dentro del intervalo evaluado, ya que presenta una excelente combinación de resistencia y ductilidad, con una microestructura relativamente homogénea y sin signos de sobrecarga del refuerzo. La integración de los resultados de DRX y SEM permite respaldar esta interpretación, confirmando la mejora interfacial entre el Q y el TPS.

4.1.3. Ensayos de tracción uniaxial TPS MCC

Las muestras reforzadas con MCC no presentaron incrementos en la σ_{rotura} respecto a TPS puro, como queda evidenciado en la Figura 13 y en la tabla 3. En otras palabras, la incorporación de MCC no produjo modificaciones significativas a la resistencia a la tracción, lo cual contrasta con lo reportado en la literatura, donde diversos estudios han observado mejoras sustanciales en esta propiedad con el uso de refuerzos celulósicos [14][48].

En cambio, se observó un aumento marcado en el E para las tres formulaciones con MCC, alcanzando valores de $45,6 \pm 5,5$ MPa (TPS MCC 2,5), $48,4 \pm 5,3$ MPa (TPS MCC 5) y $54,5 \pm 3,9$ MPa (TPS MCC 7,5), frente a los $36,3 \pm 2,8$ MPa del TPS sin refuerzo. Este incremento en E indica un material más rígido. Por otro lado, la ϵ_{rotura} , disminuirá hasta un 59,9% en relación con el TPS puro. Esta relación inversa entre E y ϵ sugiere que el refuerzo con MCC disminuye notablemente la ductilidad del material. Esto se asocia indudablemente con la cristalinidad inherente del MCC que se calculó en más de 60% para la materia prima pura (como se ve en la Sección 4.3), la cual aumenta la rigidez y orden estructural del compuesto.

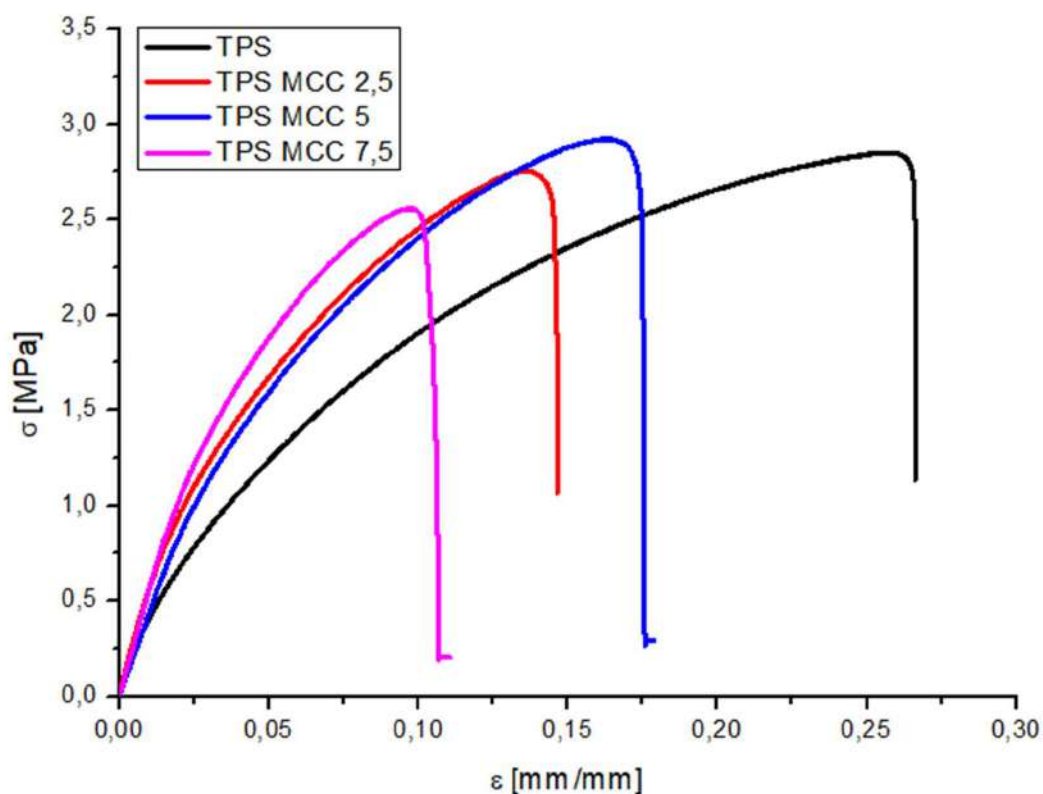


Figura 13: σ vs ϵ para TPS y las formulaciones de TPS MCC 2,5/ TPS MCC 5/ TPS MCC 7,5

Desde el punto de vista estructural, los resultados pueden explicarse por la alta rigidez inherente de las partículas de MCC y su carácter semicristalino. Según Chen et al. [33], la incorporación de MCC genera fuertes interacciones intermoleculares con las cadenas del almidón, mediante enlaces de hidrógeno, lo cual restringe el movimiento molecular y da lugar a una red más rígida. Esta hipótesis es coherente con los resultados del análisis FT-IR (Sección 4.2), donde se identificaron desplazamientos de bandas asociadas a grupos hidroxilo, lo cual indica la formación de enlaces de hidrógeno entre el almidón y la MCC, como se ha reportado también en otros trabajos [33][48].

Por su parte, los patrones DRX (sección 4.3.) mostraron un aumento progresivo de la cristalinidad relativa con el incremento del contenido de MCC, alcanzando un máximo en TPS MCC 5. Este aumento en la fracción cristalina también contribuye a la reducción de la ϵ , ya que las regiones cristalinas restringen la movilidad de las cadenas poliméricas [48,49]. Sin embargo, a 7,5 % de MCC, la cristalinidad descendió, lo que sugiere una posible aglomeración del refuerzo que interfiere con la organización interna, disminuyendo su efectividad [49].

Los resultados obtenidos también pueden explicarse mediante las observaciones por SEM en la sección 4.8. En TPS MCC 2,5 se identificaron cavidades superficiales y posibles desprendimientos del refuerzo, lo que sugiere una dispersión incompleta. Para TPS MCC 5, la morfología fue más rugosa e irregular, con fibras de MCC embebidas parcialmente en la matriz, lo que favorece el anclaje mecánico y coincide con el valor más alto de σ entre las formulaciones con MCC. En TPS MCC 7,5, sin embargo, se observaron aglomerados y partículas expuestas que actúan como sitios de concentración de tensiones, lo cual explicaría la disminución en σ y ϵ . Los resultados indican que, si bien la MCC puede actuar como refuerzo rígido y contribuir a mejorar el módulo elástico del TPS, su efectividad depende críticamente del grado de dispersión e integración en la matriz. La ausencia de una mejora significativa en σ sugiere que, en estas formulaciones, el refuerzo no fue distribuido de manera suficientemente homogénea, generando posibles zonas de acumulación y defectos estructurales, como lo evidencian las micrografías SEM.

Este comportamiento también ha sido reportado por Curvelo et al. [14] y Ma et al. [48], quienes observaron que a altas concentraciones de MCC, la aglomeración del refuerzo compromete la transferencia de carga y la integridad estructural del compuesto de origen biológico. De este modo, aunque las formulaciones TPS MCC

presentan mejoras en rigidez, posiblemente gracias a la cristalinidad inherente del refuerzo, su resistencia a la tracción no logra superar a la del TPS puro, probablemente debido a deficiencias en la interacción interfacial y dispersión de la celulosa.

4.1.4. Ensayos de tracción uniaxial TPS BentQ

En la Figura 14 se observan los resultados obtenidos para las formulaciones de TPS BentQ y su comparación con el ensayo mecánico realizado al TPS puro.

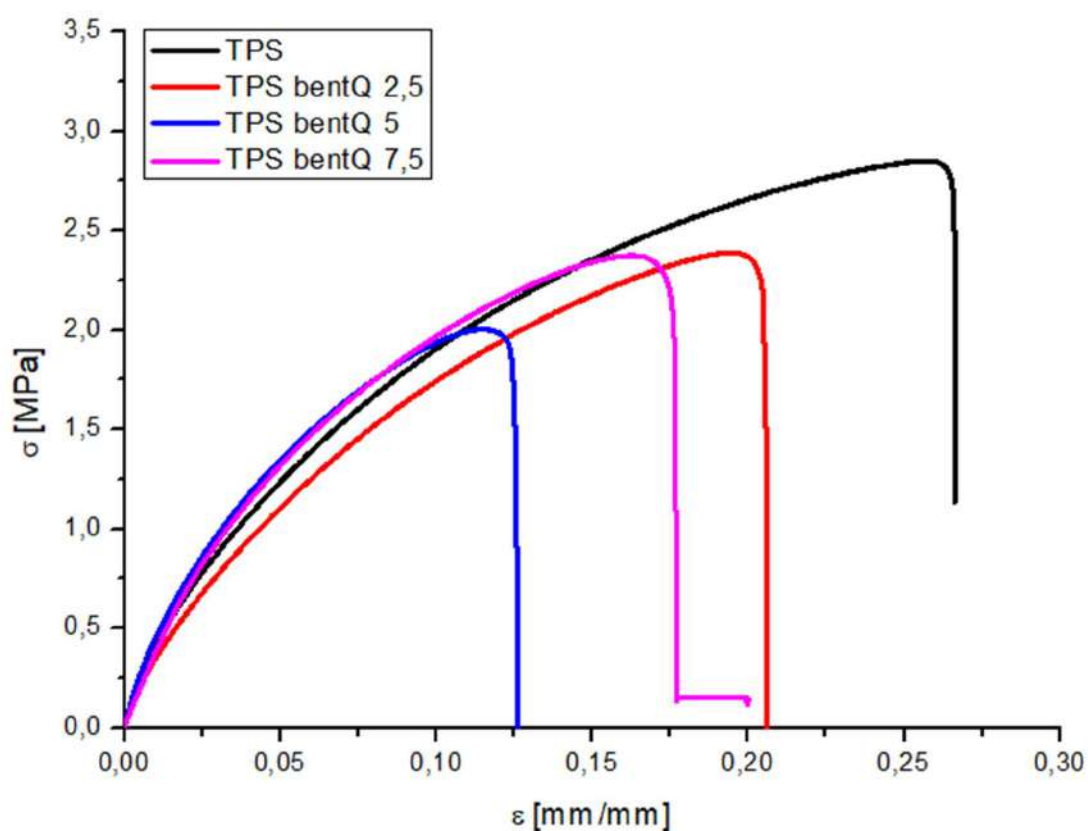


Figura 14: σ vs ϵ para TPS y las formulaciones de TPS BentQ 2,5/ TPS BentQ 5/ TPS BentQ 7,5

En comparación con el TPS sin refuerzo, las formulaciones con BentQ mostraron una disminución notable en todas las propiedades mecánicas evaluadas. La σ se redujo, representando caídas de 19,48%, 32,14% y 20,12%, en cada uno de los materiales compuestos (2,5%, 5% y 7,5% de refuerzo respectivamente) y el TPS puro. A su vez, la ϵ tuvo porcentaje de reducción del 34,09 %, 57,58 % y 37,88 %, respectivamente.

El comportamiento decreciente en σ_{rotura} y ϵ_{rotura} podría atribuirse, en primer lugar, a una dispersión inadecuada del refuerzo dentro de la matriz polimérica, especialmente a concentraciones intermedias y altas [50]. Las micrografías SEM (Sección 4.8) revelan la formación de agregados y dominios mal distribuidos, en especial en TPS BentQ 5 y TPS BentQ 7,5, lo que puede comprometer severamente la eficiencia de transferencia de cargas entre matriz y refuerzo [24][50]. En cambio, TPS BentQ 2,5 presenta una morfología más homogénea, con una distribución más uniforme del refuerzo, lo que explicaría el desempeño relativamente menos comprometido de esta formulación, mostrando una ϵ_{rotura} mayor que el resto de las formulaciones.

Asimismo, la baja compatibilidad química entre la matriz TPS y BentQ puede estar limitando la interacción entre fases. Aunque la modificación de Bent con Q busca mejorar la afinidad con matrices hidrofílicas, como el TPS, la compatibilidad efectiva depende del grado de modificación, del procesamiento y de la dispersión alcanzada. En este sentido, Ghani et al. [50] observaron que la incorporación de montmorillonita modificada con Q puede mejorar las propiedades mecánicas, pero sólo si se logra una intercalación efectiva y buena dispersión del refuerzo, lo cual podría no haberse logrado completamente mediante el proceso de extrusión utilizado en este trabajo.

Estos resultados son coherentes con los hallazgos del análisis FT-IR (Sección 4.2), donde se observó que TPS BentQ 5 presenta un espectro muy similar al de TPS puro, sin señales claras de desplazamiento o interacción entre fases. Este patrón espectral indica una baja interacción química entre el refuerzo y la matriz, lo que refuerza la hipótesis de una deficiente compatibilidad interfacial y por lo tanto, una baja performance mecánica [24][32].

El análisis DRX (Sección 4.3) refuerza esta interpretación: en las formulaciones TPS BentQ se mantiene el halo amorfo del TPS en torno a $2\theta \approx 20^\circ$, sin aparición de fases cristalinas adicionales definidas, excepto una señal adicional en la formulación de TPS BentQ 2,5. Este pico podría estar asociado a una intercalación parcial y orden estructural moderado entre el refuerzo y la matriz, lo que coincide con una dispersión relativamente mejor en esa formulación. En las muestras con mayor contenido de BentQ, este pico desaparece, posiblemente debido a la formación de aglomerados que impiden una intercalación efectiva y conducen a una menor organización estructural [28][32].

De este modo, la menor σ_{rotura} , ϵ_{rotura} y E en TPS BentQ 5 y TPS BentQ 7,5 puede vincularse con la inadecuada dispersión del refuerzo, la incompatibilidad interfacial y la ausencia de estructuras organizadas. Además, la acumulación de partículas de

BentQ podría estar generando zonas de estrés y fractura prematura, debilitando globalmente la integridad estructural del material [24][44].

4.2. Ensayos de FTIR

Los ensayos de FTIR se realizaron para verificar la presencia de grupos funcionales tanto en las distintas muestras desarrolladas como en los refuerzos orgánicos e inorgánicos, así como también la matriz polimérica (TPS). De esta manera, se verifica la presencia de dichos grupos funcionales frente a los enlaces formados durante la fabricación de los materiales compuestos. Al finalizar el análisis en particular de cada muestra se encuentra la Tabla 4 que resume las señales encontradas en cada espectro.

4.2.1. FT-IR de refuerzos utilizados y matriz polimérica

En la Figura 15 se presentan los espectros FT-IR de los refuerzos Bent, Q, MCC y BentQ junto al AN. Estos espectros permiten identificar las bandas características de cada componente, lo cual es fundamental para comprender su composición química y los posibles tipos de interacción entre matriz y refuerzo. Con cuadrados rojos se indican las señales principales de las que se hablarán a continuación.

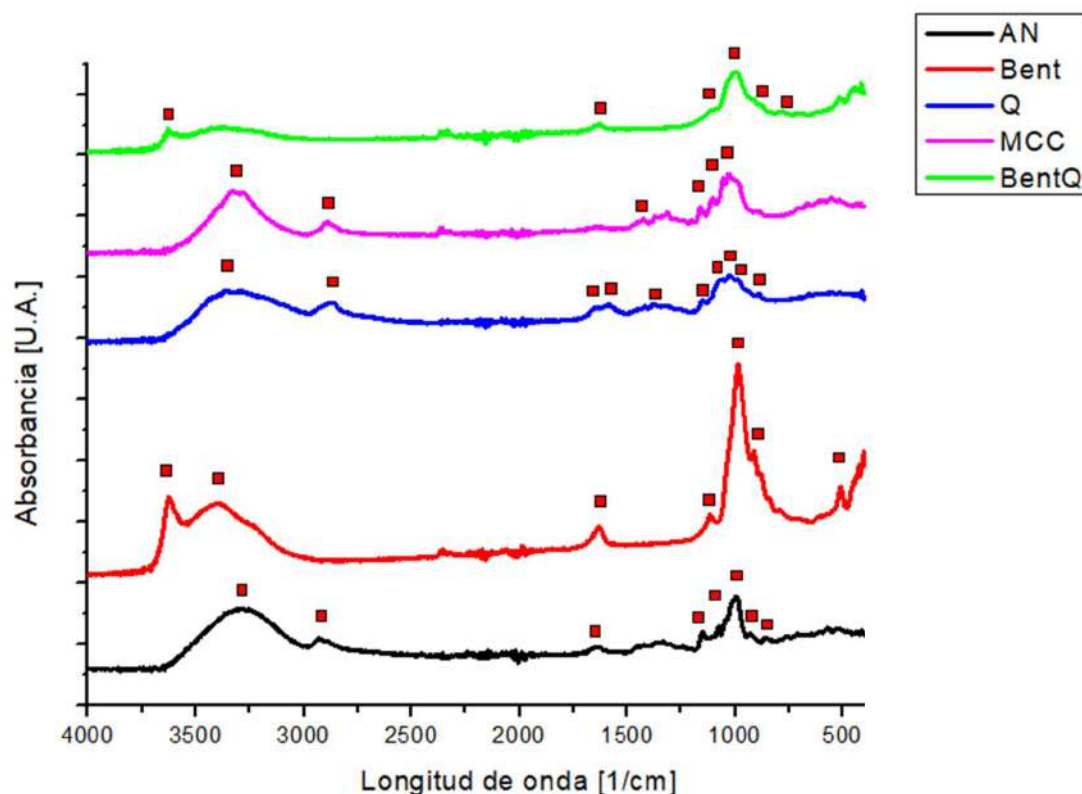


Figura 15: Absorbancia vs Longitud de onda de refuerzos utilizados en esta tesis junto a la matriz polimérica (TPS)

4.2.1.1. Espectro FT-IR del AN

El espectro FT-IR del AN presenta bandas características que permiten identificar sus principales grupos funcionales y confirmar la estructura típica del polisacárido. En primer lugar, se destaca una banda ancha centrada entre $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, asociada al estiramiento vibracional de los grupos hidroxilo (O-H) [51]. Esta señal es indicativa de la presencia de enlaces de hidrógeno tanto intra como intermoleculares entre las cadenas de glucosa que conforman la estructura helicoidal del almidón [51]. Según Daza et al. [52], esta banda también refleja la afinidad del almidón por el H_2O y su capacidad para formar estructuras hidratadas.

En la región cercana a $2920\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$, se observa una banda menos intensa correspondiente al estiramiento del enlace C-H de los grupos metilo y metileno presentes en las unidades anhidroglucosa [52]. Esta banda, aunque débil, es típicamente observada en almidones nativos y fue reportada tanto por Torres et al. [53] como por Goheen & Wool [51].

Otra señal relevante se localiza cerca de $1640\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, la cual se asocia con la vibración de flexión del H_2O absorbida o unida físicamente a la estructura del almidón [51]. Esta banda suele intensificarse en almidones con mayor humedad, y según Daza et al. [52], se interpreta como evidencia de la interacción entre el H_2O y los grupos polares de la macromolécula. En la región de los $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, el espectro exhibe una serie de bandas que constituyen la “huella digital” del almidón. Las señales en 1155 , 1080 y 1022 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento del enlace C–O–C y C–O en los anillos de glucopiranososa y en los grupos hidroxilo secundarios [51]. En particular, la banda alrededor de 1022 cm^{-1} ha sido relacionada con la presencia de estructuras amorfas, mientras que una señal adicional en $995\text{--}997\text{ cm}^{-1}$ puede estar vinculada a las regiones más ordenadas o cristalinas del gránulo de almidón [53].

Finalmente, es común observar una señal en $850\text{--}860\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a vibraciones de tipo esqueleto del anillo piranosídico, y puede ser usada como indicador adicional de la conformación del polímero [51].

4.2.1.2. Espectro FT-IR de Bent

El espectro FT-IR de la Bent pura evidencia las bandas características de los minerales del grupo de las esmectitas, típicos de este tipo de arcillas aluminosilicáticas. Una de las señales más destacadas se observa alrededor de 3620 cm^{-1} , atribuida al estiramiento del grupo hidroxilo estructural (O–H), vinculado principalmente a los grupos OH presentes en la estructura octaédrica del mineral, como en Al–OH o Mg–OH [54,55].

Otra banda importante aparece alrededor de $3430\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento O–H del H_2O adsorbida físicamente, mientras que la banda centrada en $1635\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con la vibración de flexión del H_2O interlaminar alojada entre las capas de silicato [56,57].

En la región de $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, se identifican bandas correspondientes al estiramiento asimétrico del enlace Si–O–Si, y una banda secundaria en $790\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ asociada al estiramiento Si–O en posición perpendicular al plano laminar [54][56]. La señal entre $520\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ se atribuye al estiramiento del enlace Al–O–Si, característico de la estructura tetraédrica de las arcillas esmectíticas [55].

4.2.1.3. Espectro FT-IR de Q

El espectro FT-IR correspondiente a Q presentó bandas características que permiten identificar la presencia de los principales grupos funcionales asociados a

su estructura. La banda ancha ubicada alrededor de $3290\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ se asigna a las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H y --NH_2 , típicas del esqueleto del polisacárido [57]. Esta señal ancha y superpuesta es indicativa de enlaces por puente de hidrógeno entre las cadenas poliméricas, como ya fue reportado por Cordero et al. y Cusihuamán Noa et al. [58][59].

Aproximadamente en 2920 cm^{-1} , se detecta una banda atribuida a las vibraciones de estiramiento asimétrico del grupo C-H de los grupos metileno. [59][60]. En la zona de 1650 cm^{-1} , se evidencia una señal representativa de la vibración de flexión del grupo amida I (C=O), producto de la desacetilación parcial presente [58]. A su vez, la banda alrededor de 1580 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión del grupo N-H (amida II), característica del grupo amino libre presente en el Q [59][60]. Estas dos señales son esenciales para confirmar la presencia de unidades glucosamina y N-acetilglucosamina en proporción variable [60].

Otra señal se observa cerca de $1420\text{--}1425\text{ cm}^{-1}$, atribuida a la vibración de flexión de los grupos C-H, mientras que la banda en $1320\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$ puede asociarse con la vibración del grupo C-N en la estructura de la amina [58][59]. En la región de 1150 a 1000 cm^{-1} , aparecen varias bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento del enlace C-O-C del anillo de glucopiranososa y del grupo C-O en C-OH. Estas señales, presentes en 1153 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} , son características de la estructura cíclica del polisacárido [59].

Finalmente, por debajo de los 1000 cm^{-1} (entre 850 y 870 cm^{-1} y entre 650 y 680 cm^{-1}), se observan bandas asociadas a las vibraciones de torsión y flexión del esqueleto de polisacárido, que confirman la presencia del anillo piranósico. Estas señales complementan la caracterización estructural y resultan coherentes con lo reportado previamente en la literatura especializada [58 - 60].

4.2.1.4. Espectro FT-IR del MCC

El espectro FTIR correspondiente al MCC presenta señales características que reflejan su estructura química. Una de las bandas más prominentes aparece alrededor de $3300\text{--}3340\text{ cm}^{-1}$, atribuida al estiramiento de los grupos hidroxilo (O-H), que participan extensamente en enlaces de hidrógeno tanto intra como intermoleculares dentro de la estructura cristalina de la celulosa [61][62].

Adicionalmente, se observan bandas entre 2895 y 2900 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento C-H de los grupos metileno y metino presentes en la cadena principal de la celulosa [61] [63]. En la región de los $1430\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$, suele encontrarse una banda de flexión CH_2 , a veces utilizada como indicador del contenido cristalino en

combinación con la señal a 897 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tipo β -glicosídica característica del enlace C–O–C entre las unidades de glucosa [62][64].

Por otro lado, las bandas ubicadas alrededor de $1050\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ están asociadas al estiramiento del enlace C–O en los anillos de glucopiranososa, mientras que señales más intensas entre $1160\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ suelen asignarse al estiramiento del enlace C–O–C del esqueleto polisacárido [61][62].

La presencia de estas bandas permite confirmar que la MCC utilizada mantiene la estructura típica de la celulosa I, la forma más común y natural del polímero, y evidencia un buen grado de cristalinidad [63][64], como se verá más adelante en la Sección 4.3. donde la cristalinidad de la MCC superó el 60%.

4.2.1.5. Espectro FT-IR de BentQ

El espectro FT-IR de la muestra de BentQ presenta señales características tanto de la arcilla como del agente funcionalizante (Q), lo cual permite confirmar la modificación superficial de la bentonita. La banda ancha centrada alrededor de 3295 cm^{-1} se asocia al estiramiento vibracional del grupo O–H presente en las láminas de silicato hidratado de la Bent y en los grupos hidroxilo y amino del Q [35][50]. El leve corrimiento y la baja de intensidad de esta banda respecto a la Bent sin modificar puede atribuirse a la formación de enlaces de hidrógeno entre el Q y los grupos silanol de la arcilla, lo que indica una interacción efectiva entre ambos componentes [35].

En la región de $2925\text{--}2875\text{ cm}^{-1}$ se observan bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétrico y antisimétrico de los grupos --CH y --CH_2 del esqueleto alifático del Q [50]. Una señal aparece alrededor de $1560\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la vibración de deformación del grupo amino (N–H) del Q. Esta banda es indicativa de la presencia del biopolímero en la superficie de la arcilla, como también fue reportado por Ghani et al. en películas de almidón con montmorillonita modificada con Q [50].

En la región de $1030\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ se identifican las vibraciones características del estiramiento Si–O de los tetraedros de silicato, propias de la Bent [35]. Estas bandas también pueden verse levemente desplazadas respecto a la Bent pura, indicando posibles interacciones entre los grupos funcionales del Q y la red silicatada. Asimismo, la presencia de señales en 916 cm^{-1} y 798 cm^{-1} , atribuibles al esqueleto de siloxano (Si–O–Si) y a las vibraciones de flexión del octaedro Al–O, respectivamente, confirma la estructura laminar de la arcilla [35].

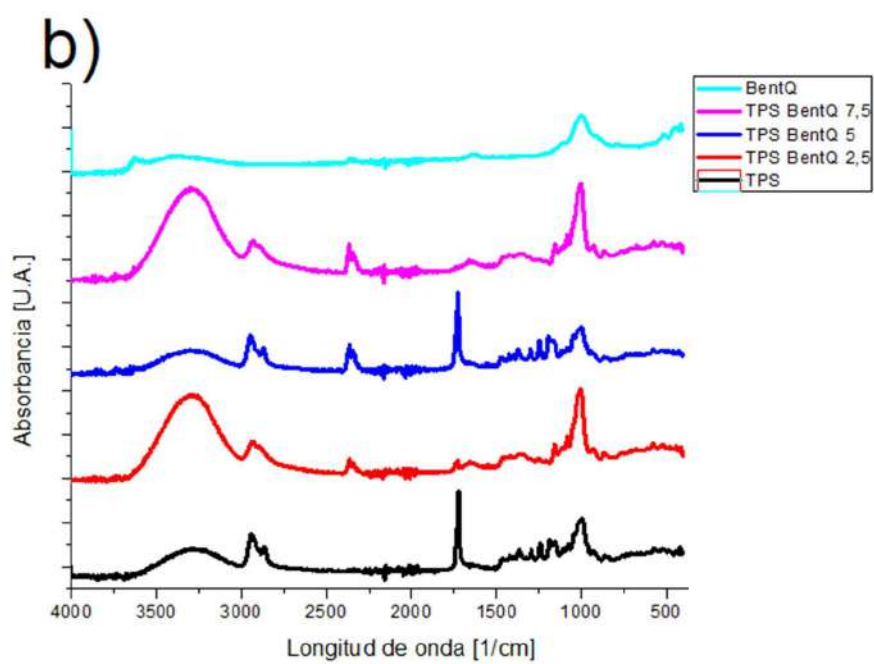
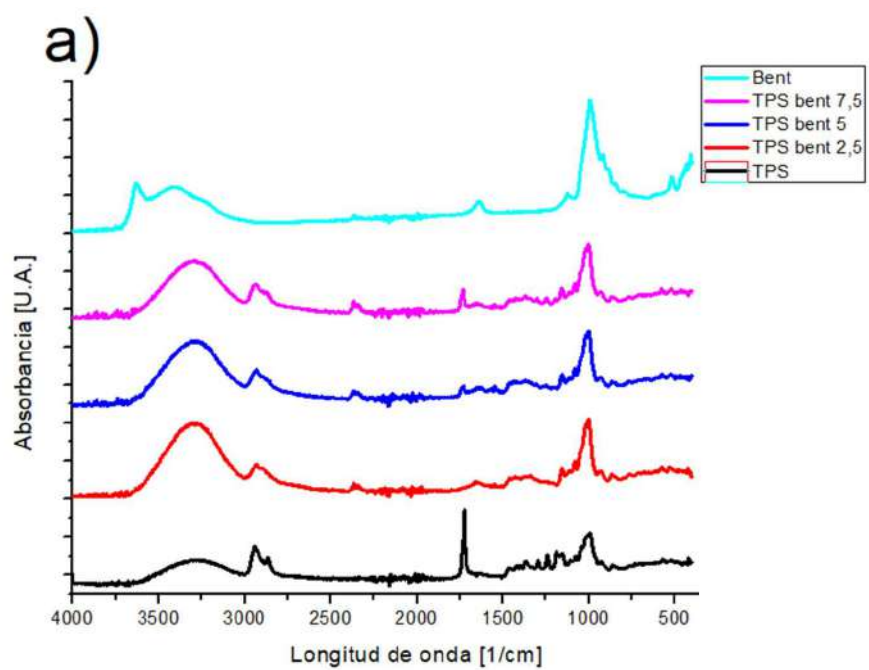
Tabla 4: Señales detectadas en AN, MCC, Bent, Q, BentQ y TPS.

Material	Posición de banda (cm^{-1})	Asignación	Referencia(s)
AN	~3290–3300	Estiramiento O–H (puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares)	[53][52]
	~2920	Estiramiento C–H de grupos CH_2	[53]
	~1640	Vibración de flexión del O–H del H_2O absorbida	[52]
	1155–1149	Estiramiento del enlace C–O–C	[52]
	1080	Estiramiento del enlace C–O en anillos de glucosa	[51]
	1000–1010	Estiramiento del enlace C–O en C–OH	[52]
	~930–950	Vibraciones asociadas con la conformación helicoidal del almidón (amilosa)	[53]
	~760–800	Deformación de esqueletos de polisacáridos / vibración de anillos	[52]
MCC	3300–3340	Estiramiento O–H	[61], [62]
	~2900	Estiramiento C–H (CH_2 y CH)	[63], [61]
	1430–1420	Flexión CH_2	[62], [64]
	~897	Vibración β -glicosídica C–O–C	[62], [64]
	1160–1100 / 1050–1030	Estiramiento C–O–C y C–O (anillo de glucopiranosas)	[61], [62]
Bent	~3620	Estiramiento O–H estructural (Al–OH, Mg–OH)	[54], [55]
	3430–3450	Estiramiento O–H (H_2O adsorbida)	[56], [57]
	1635–1640	Flexión H–O–H (H_2O interlaminar)	[56], [57]
	1000–1100	Estiramiento asimétrico Si–O–Si	[54], [56]
	790–800	Estiramiento Si–O perpendicular al plano	[54], [56]
	520–470	Estiramiento Al–O–Si	[55]
	3290–3350	Estiramiento O–H y N–H	[57], [58], [59]
	~2920	Estiramiento C–H (CH_2)	[59], [60]
	~1650	Flexión C=O (Amida I)	[58]

Q	~1580	Flexión N–H (Amida II)	[59], [60]
	1420–1425	Flexión C–H	[58], [59]
	1320–1330	Vibración C–N	[58], [59]
	1153 / 1080 / 1030	Estiramiento C–O–C y C–O (estructura cíclica)	[59]
	<1000	Vibraciones torsionales/flexión anillo piranósico	[58], [59], [60]
BentQ	~3295	Estiramiento O–H / N–H (Bent + Q)	[35], [50]
	2925–2875	Estiramiento C–H / CH ₂ (Q)	[50]
	1560–1540	Flexión N–H (Q)	[50]
	1030–1010	Estiramiento Si–O (silicato)	[35]
	~916	Vibración Si–O–Si	[35]
	~798	Flexión Al–O	[35]
TPS	~3297	Estiramiento O–H (AN, GL, H ₂ O)	[65], [66], [67]
	2929 / 2886	Estiramiento simétrico y antisimétrico C–H	[67]
	1646	Flexión O–H (H ₂ O ligada)	[67]
	1365	Flexión C–H en CH ₂	[67]
	1149 / 1080 / 1008	Estiramiento C–O y C–O–C (anillos de glucosa)	[65], [67]

4.2.2. FT-IR de materiales compuestos

El análisis de los espectros FT-IR permite identificar las interacciones entre la matriz polimérica del TPS y los distintos refuerzos orgánicos e inorgánicos utilizados: Bent, BentQ, MCC y Q. Cada refuerzo introduce modificaciones en los espectros infrarrojos debido a la formación de enlaces, interacciones electrostáticas y cambios estructurales en el material. En la figura 16 se observan los espectros obtenidos para cada tipo de refuerzo comparado con el gráfico del TPS puro.



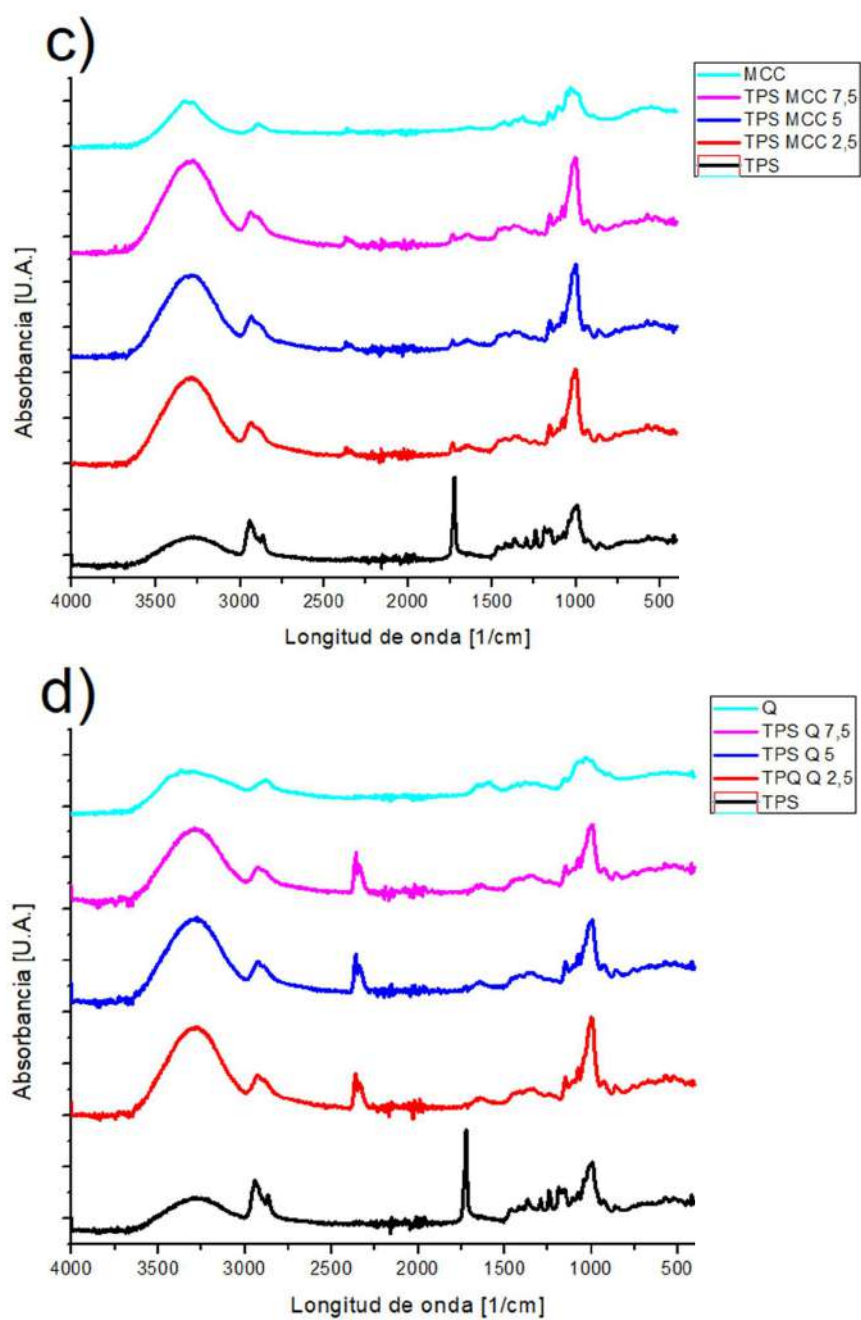


Figura 16: Gráficos obtenidos por espectroscopia comparando TPS y el refuerzo puro con las formulaciones de los materiales compuestos. a) FT-IR Bent / b) FT-IR BentQ / c) FT-IR MCC / d) FT-IR Q.

4.2.2.1. Espectro FT-IR del TPS

El espectro FT-IR obtenido para la matriz de TPS presenta bandas características ampliamente reportadas en la literatura para sistemas de AN. En primer lugar, se observa una banda ancha centrada alrededor de los 3297 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento de los grupos hidroxilo (O-H), presentes tanto en el almidón como en el GL y el H_2O absorbida por la matriz [65]. Esta señal es típica en materiales con alta afinidad por la humedad debido a la presencia de grupos polares capaces de formar enlaces de hidrógeno [65-67].

Asimismo, se identifican bandas en 2929 y 2886 cm^{-1} , asociadas al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H, perteneciente a los grupos $-\text{CH}_2$ presentes en las cadenas del almidón y del plastificante [67]. Por otro lado, las bandas ubicadas en 1646 y alrededor de los 1360 cm^{-1} corresponden a la vibración de flexión del grupo O-H del H_2O fuertemente ligada y del grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), respectivamente, lo que refuerza la presencia de interacciones hídricas en la matriz TPS [67].

En la región de 1149 , 1080 y 1008 cm^{-1} , se observan bandas asociadas a vibraciones de estiramiento del enlace C-O, que son características del almidón. En particular, la banda a 1008 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones del enlace C-O-C de los anillos de glucosa que componen la estructura del almidón [65][68]. Estas señales están relacionadas con la organización estructural de los polisacáridos y permiten inferir la conservación parcial de la estructura del almidón tras el procesamiento térmico.

4.2.2.2. Espectro FT-IR de los materiales compuestos

Figura 16 a): TPS con Bent

En la Figura 16 a) se presentan los espectros FTIR correspondientes a las películas de TPS reforzadas con Bent en concentraciones del 2,5%, 5% y 7,5%, comparadas con el TPS sin refuerzo. Todos los espectros presentan una banda ancha en torno a 3300 cm^{-1} asociada al estiramiento de los grupos hidroxilo (O-H) del AN, el GL y el H_2O absorbida por la matriz [65][67]. Esta banda se mantiene presente en todas las formulaciones con Bent, sin evidenciar desplazamientos, lo que sugiere una preservación de las interacciones hidrofílicas típicas del sistema.

Asimismo, se observa la desaparición de la banda alrededor de 1600 cm^{-1} en todas las formulaciones con Bent, en contraste con el TPS sin refuerzo, donde esta banda se encuentra bien definida y se ha asociado con la flexión del grupo -OH del H_2O fuertemente ligada [67]. La ausencia de esta señal puede estar vinculada a la limitada capacidad de adsorción de humedad por parte del refuerzo o a una reorganización de la microestructura que limita la retención de H_2O estructural [52].

Finalmente, en la región entre 1000 y 1100 cm^{-1} se detectan señales correspondientes a las vibraciones Si-O-Si y Si-O-Al propias de la Bent [54][55], que coexisten con las bandas C-O y C-O-C del almidón [67]. No se evidencian

desplazamientos importantes en estas bandas, lo que sugiere que las interacciones entre matriz y refuerzo son de tipo físico, sin formación de enlaces químicos nuevos, coherente con lo reportado por Wang et al. [39].

Figura 16 b): TPS con BentQ

Los espectros FT-IR de la Figura 16 b) corresponden a las muestras TPS BentQ con 2,5%, 5% y 7,5% de refuerzo. Todas las formulaciones presentan las bandas típicas del TPS, incluyendo la amplia señal en 3300 cm^{-1} atribuida a los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), compartida tanto por el almidón como por el Q y la Bent [24] [50][67]. Esta banda se mantiene constante en todas las formulaciones sin mostrar desplazamientos significativos.

Un aspecto relevante es la presencia de la banda en torno a 1600 cm^{-1} en la muestra TPS BentQ 5, mientras que en las formulaciones TPS BentQ 2,5 y TPS BentQ 7,5 esta señal no se distingue claramente. Esta diferencia podría indicar una menor alteración del entorno molecular en el caso de TPS BentQ 5 [50]. Esta interpretación coincide con el análisis morfológico por SEM (Sección 4.8), donde se observó una pobre dispersión de las partículas de BentQ y escasa compatibilidad con la matriz polimérica. Esta falta de integración se reflejó también en los resultados mecánicos (Sección 4.1), donde la formulación TPS BentQ 5 presentó los valores más bajos de desempeño, asociados a una estructura heterogénea y deficiente cohesión interna.

También se identifica una señal en la región de 2400 cm^{-1} en todas las muestras reforzadas, ausente en el TPS puro. Esta banda ha sido atribuida a vibraciones asociadas a interacciones entre grupos funcionales del Q y sitios activos de la arcilla [24], confirmando la incorporación del refuerzo. La ausencia de desplazamientos relevantes sugiere que las interacciones son de tipo físico y no implican formación de nuevos enlaces covalentes.

Figura 16 c): TPS con MCC

La Figura 16 c) muestra los espectros correspondientes a las formulaciones TPS MCC 2,5%, 5% y 7,5%. En todos los casos se mantiene la banda ancha en la región de 3300 cm^{-1} , correspondiente a los grupos $-\text{OH}$ presentes tanto en el AN como en la MCC [67]. No se observan desplazamientos de esta banda.

En el intervalo de 2750 a 3000 cm^{-1} , correspondiente a los estiramientos de los grupos $\text{C}-\text{H}$, se detectan bandas presentes en todas las formulaciones, similares a las observadas en el TPS puro. Según Chen et al. [33], la permanencia de estas señales puede indicar cierta integración del refuerzo en la matriz, aunque sin evidencia de reordenamientos químicos sustanciales.

En cuanto a la banda alrededor de 1600 cm^{-1} presente en el TPS puro, esta desaparece en las formulaciones reforzadas. Este cambio puede estar relacionado con una reducción del contenido de H_2O estructural, asociada a la formación de una red más compacta entre la matriz y el refuerzo [33][69]. No se observan nuevas señales atribuibles a la MCC, ni desplazamientos notables en las bandas del almidón, lo que sugiere una interacción fundamentalmente física entre las fases.

Figura 16 d): TPS con Q

En la Figura 16 d) se presentan los espectros FT-IR de las muestras TPS reforzadas con Q en distintas proporciones (2,5%, 5% y 7,5%). En todos los casos se mantiene la banda en torno a 3300 cm^{-1} atribuida al estiramiento de los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$ del AN y del Q [45][46][58][60], sin desplazamientos aparentes.

Entre 2850 y 2900 cm^{-1} se observan bandas correspondientes a los estiramientos C-H , comunes a ambos biopolímeros, que se conservan en todas las formulaciones sin mostrar modificaciones destacables. En la región de 1650 cm^{-1} , el TPS sin refuerzo presenta una banda asociada al grupo $-\text{OH}$ del H_2O estructural, que en las formulaciones TPS Q aparece solapada con la señal del grupo C=O (amida I) del Q [46][59]. Además, se distingue una nueva señal en torno a $1580\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$, asociada al grupo N-H (amida II), característica del Q [45], cuya presencia confirma su incorporación en la matriz TPS.

Se identifican también bandas en la zona de 1150 a 1000 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace C-O-C , comunes al almidón y al Q. Estas bandas no muestran desplazamientos importantes, indicando la conservación de la estructura cíclica de los polisacáridos. La presencia de señales específicas del Q, como las asociadas a las amidas I y II, permite corroborar su integración, aunque sin evidencia de formación de enlaces covalentes con el almidón. Este comportamiento es coherente con lo reportado por Liu et al. [45] y se vincula con una compatibilización por enlaces de hidrógeno, que podría contribuir a mejoras en las propiedades mecánicas del material, como se analizó en la Sección 4.1.

4.2.2.3. Conclusión de los espectros FT-IR de los materiales compuestos

El análisis espectroscópico por FT-IR permitió identificar la presencia de interacciones entre la matriz de TPS y los distintos refuerzos incorporados (Bent, BentQ, MCC y Q), así como evaluar su compatibilidad e integración a nivel molecular. En todos los sistemas reforzados, se conservaron las bandas características del TPS, en particular la señal ancha centrada en torno a los 3300

cm^{-1} , asociada al estiramiento de los grupos $-\text{OH}$ presentes en el AN, GL y el H_2O absorbida [67].

En las formulaciones con Bent y BentQ, se observaron bandas adicionales en torno a los 2400 cm^{-1} , ausentes en el TPS puro, las cuales han sido atribuidas a las interacciones entre la arcilla y los componentes de la matriz [50]. La desaparición de la banda cercana a los 1600 cm^{-1} en varias de estas formulaciones sugiere una reducción en el contenido de H_2O fuertemente ligada, posiblemente debido a la capacidad adsorbente del refuerzo mineral o a cambios estructurales inducidos por la inclusión de las partículas [52][67].

En el caso del refuerzo MCC, se identificaron patrones espectrales similares entre las distintas formulaciones, aunque con modificaciones relevantes en la región de 3300 cm^{-1} y la desaparición de la señal en 1600 cm^{-1} , lo que indica una integración basada en interacciones de tipo puente de hidrógeno, lo que reduciría las señales relacionadas con la presencia de H_2O [33][69]. Este comportamiento fue también reportado por Xiong et al. [69], quienes describen una red densa de enlaces entre derivados de celulosa y almidón que estabiliza la estructura del material.

Por último, en los sistemas TPS Q, se observó la aparición de bandas específicas del Q, como la correspondiente al grupo amida II en torno a 1580 cm^{-1} y la señal de $\text{C}=\text{O}$ (amida I) cercana a 1650 cm^{-1} , confirmando la incorporación del refuerzo a la matriz [45][46]. La persistencia de la señal del grupo $-\text{OH}$ sin desplazamientos significativos y la desaparición del pico a 1600 cm^{-1} , sugiere que las interacciones se basan principalmente en enlaces de hidrógeno, sin evidencia de formación de nuevos enlaces covalentes, como también lo han señalado Liu et al. [45] en sistemas similares.

En conjunto, los resultados FT-IR refuerzan la interpretación de que las interacciones entre matriz y refuerzo son mayoritariamente físicas (puentes de hidrógeno y compatibilidad superficial), y que el grado de integración varía según el tipo y porcentaje del refuerzo utilizado, siendo mayor en formulaciones con MCC y Q, y más dependiente de la dispersión en el caso de Bent y BentQ.

4.3. DRX

Se realizaron ensayos de DRX tanto para los refuerzos orgánicos e inorgánicos, AN, así como para los distintos materiales compuestos.

4.3.1. Análisis de refuerzos orgánicos e inorgánicos y AN

La Figura 17 presenta los gráficos de DRX obtenidos para las materias primas. Al igual que para el caso del ensayo de FT-IR, los picos de los que se hablará en los siguientes análisis se señalan con cuadrados rojos.

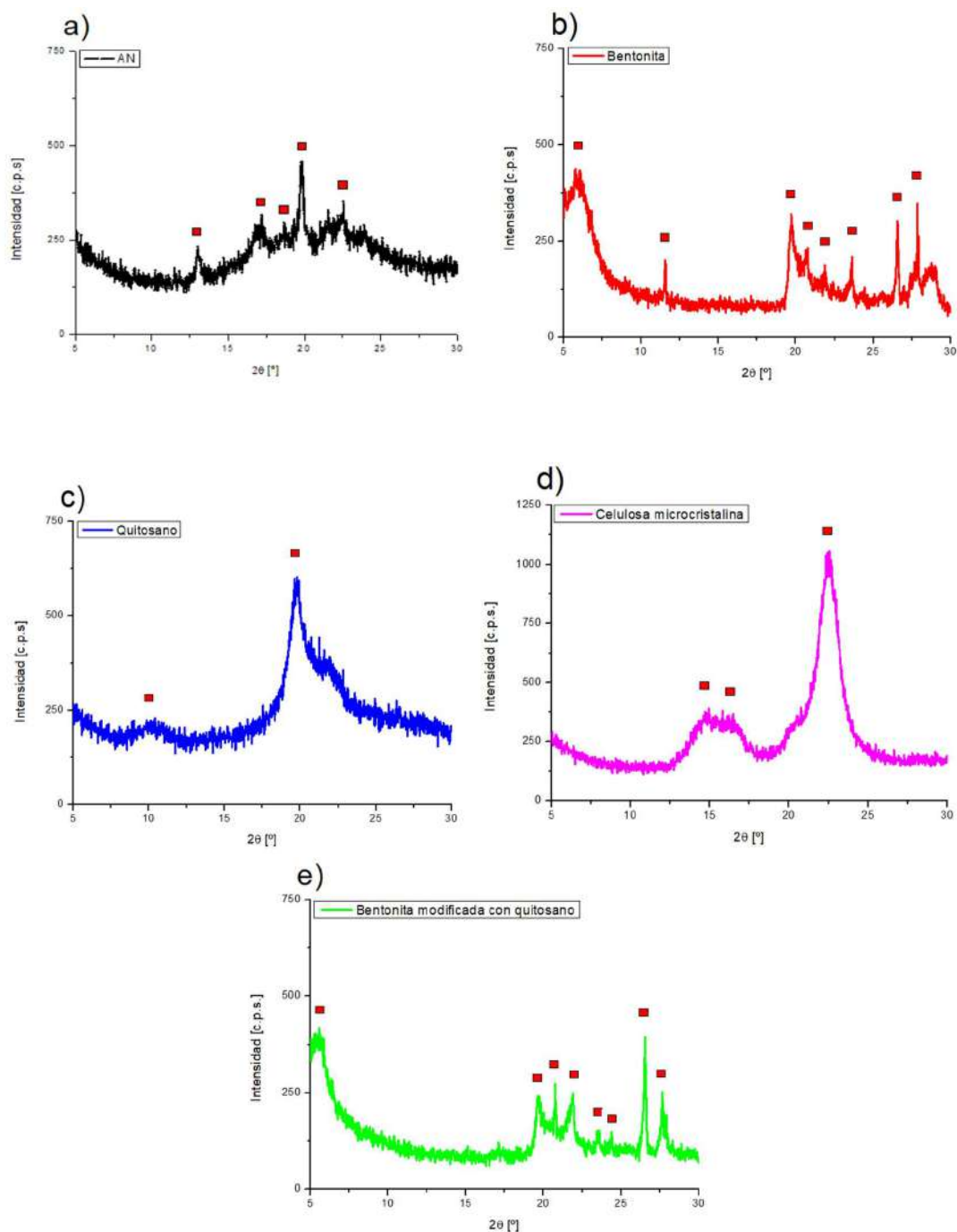


Figura 17: Patrones de DRX para: a) AN / b) Bent / c) Q / d) MCC / e) BentQ

4.3.1.1. DRX del AN

La Figura 17 a) muestra el patrón de DRX correspondiente al AN empleado como materia prima en este trabajo. Se identifican múltiples señales definidas en el rango de $2\theta \approx 12^\circ$ a 24° , que confirman la naturaleza semicristalina del material y su estructura tipo A, típica de almidones de origen cereal, como el maíz [70]. Esta estructura tipo A se asocia a un empaquetamiento más compacto de las cadenas de amilosa y amilopectina, con menor contenido de H_2O en comparación con otras estructuras como la tipo B o C que corresponden a otros tipos de almidones [71] [72].

De acuerdo con Singh y colegas [70], el almidón de maíz presenta picos característicos en posiciones de $2\theta \approx 11,5^\circ$ (plano 111), $15,2^\circ$ (140), $17,0\text{--}17,6^\circ$ (131), $18,0\text{--}18,3^\circ$ (150), $19,3\text{--}19,8^\circ$ (103), $23,2\text{--}23,3^\circ$ (132) y $26,2\text{--}26,6^\circ$ (142).

Al comparar estas posiciones con el difractograma obtenido en este trabajo, se pueden identificar correlaciones claras :

- Un primer pico en $2\theta \approx 13\text{--}14^\circ$, posiblemente asociado con el plano (111), podría corresponder a una reflexión secundaria propia de ciertas variedades de maíz o impurezas residuales.
- Un segundo conjunto intenso entre $2\theta \approx 16^\circ\text{--}18^\circ$, en coincidencia con los planos (131) y (150), representa una de las zonas más activas del patrón tipo A.
- Le sigue una señal moderada entre $2\theta \approx 19,5^\circ\text{--}21^\circ$, compatible con la reflexión del plano (103).
- Finalmente, dos señales bien definidas en $2\theta \approx 21,5^\circ\text{--}22,5^\circ$ y $22,5^\circ\text{--}23^\circ$, asociadas con los planos (132) y posiblemente (210), completan el patrón característico.

La distribución e intensidad de estos picos permite confirmar que el AN presenta una estructura tipo A como se dijo anteriormente, con un ordenamiento denso de cadenas de amilopectina en conformación de doble hélice [73]. Esta estructura se caracteriza por un empaquetamiento ortorrómbico, altamente sensible a tratamientos térmicos y mecánicos, lo que explica su posterior desorganización en las formulaciones plastificadas de TPS [70]. Además, el comportamiento observado es coherente con lo reportado por Dome y coautores [74], quienes describen que almidones con estructura tipo A presentan picos más agudos y definidos que los de tipo B o C.

4.3.1.2. DRX de la Bent

El patrón de DRX de la Bent utilizada como refuerzo (Figura 17 b) exhibe una serie de picos característicos que permiten identificar la presencia de fases cristalinas propias de este mineral. El pico más intenso se ubica en torno a $2\theta \approx 6,5^\circ$, correspondiente al plano basal (001) de la montmorillonita, principal componente cristalino de la Bent sódica natural [75][76]. Este pico indica una distancia interlaminar típica de materiales con estructura laminar expansible, y su alta intensidad sugiere una buena organización de las capas silicatadas. Esta estructura laminar es responsable de muchas de las propiedades físico-químicas de la Bent, como su alta área superficial, capacidad de hinchamiento y comportamiento tixotrópico [77]. En la Figura 34 (Sección 4.8.) no se observan dichas estructuras en capas, por lo que, como se ha visto en otros trabajos, en caso de que la ausencia de estas sea integral, la señal aproximadamente a los $6,5^\circ$ correspondería al arreglo local en la morfología de las arcillas [75][76].

Además del pico basal, se identifican señales adicionales en la región de $2\theta \approx 12^\circ$, atribuibles a reflexiones del plano (110) o fases secundarias como cuarzo, cuya presencia en pequeñas cantidades es común en bentonitas naturales [76]. También se observan múltiples picos menos intensos entre 20° y 27° , los cuales pueden asociarse con impurezas minerales (feldespatos, calcita, etc.) o con órdenes estructurales secundarios dentro de la montmorillonita [76]. Liu et al. [75] señalan que estos picos reflejan la complejidad mineralógica de la Bent sódica sin modificar, y su presencia se ha reportado ampliamente en Bent naturales provenientes de distintas regiones.

La señal intensa en $2\theta \approx 6,5^\circ$ es clave para inferir el comportamiento de la Bent en la matriz de TPS en la caracterización de materiales compuestos [50]. En formulaciones modificadas, un desplazamiento hacia menores ángulos indicaría una expansión del espacio interlaminar por ingreso de polímeros entre las capas de la arcilla, mientras que una desaparición o atenuación del pico puede interpretarse como evidencia de exfoliación total [50].

El carácter cristalino de la Bent también puede explicar parcialmente la disminución en σ_{rotura} , ϵ_{rotura} observada en los ensayos mecánicos (Sección 4.1) de las formulaciones TPS Bent y TPS BentQ, especialmente en aquellas con altos contenidos de refuerzo. Según Chivrac et al. [43], la incorporación de cargas cristalinas rígidas, como las arcillas no exfoliadas o mal dispersas, puede generar defectos estructurales en la matriz polimérica, actuando como puntos de concentración de tensiones en lugar de reforzarla.

4.3.1.3. DRX del Q

El difractograma de DRX correspondiente al Q (Figura 17 c) exhibe dos regiones características: un pico amplio centrado en torno a $2\theta \approx 20^\circ$ y una señal menos intensa alrededor de $2\theta \approx 10^\circ$. La señal más intensa, centrada a $2\theta \approx 20^\circ$, ha sido ampliamente reportada en la literatura como un rasgo distintivo del Q, indicando un empaquetamiento regular de las cadenas poliméricas debido a las interacciones intra e intermoleculares, especialmente puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y amino del biopolímero [78][79]. Este pico se asocia a la disposición cristalina tipo II [80]. La señal más débil en $2\theta \approx 10^\circ$ podría vincularse con dominios cristalinos tipo I o bien a pequeñas regiones con orden laminar residual, como lo sugieren estudios realizados por Kumar y coautores [81].

El carácter semicristalino del Q se debe a la naturaleza rígida de su cadena principal, combinada con una limitada capacidad de reorganización ordenada, especialmente cuando presenta una distribución irregular de grupos acetilo a lo largo de la estructura [80]. Como señalan Yahya et al. [79], este comportamiento se refleja en la forma del pico principal, que no es agudo ni simétrico, sino más bien amplio, indicando una distribución heterogénea del orden estructural a nivel nanométrico.

4.3.1.4. DRX del MCC

El difractograma correspondiente a MCC (Figura 17 d) muestra un patrón característico de materiales semicristalinos, con dos zonas de difracción bien definidas. Este perfil de difracción, con picos bien específicos y una base ligeramente ancha, es indicativo de una estructura semicristalina, típica de la MCC según el estudio realizado por Wan Rosli et al. [82]. Se observa un primer conjunto de señales en la región entre $2\theta \approx 13^\circ$ y $17,5^\circ$, y un segundo pico de mayor intensidad centrado en torno a $2\theta \approx 22,5^\circ$ – 23° . Estos valores concuerdan con la literatura disponible para MCC de tipo celulosa I, donde los máximos de difracción más intensos suelen atribuirse a los planos cristalográficos (101), $(10\bar{1})$ y (002) [83][84].

La presencia del pico más intenso a $2\theta \approx 22,5^\circ$ – 23° se asocia principalmente con el plano (002) de la celulosa I, y constituye la señal más representativa de su naturaleza cristalina. [83] Por otro lado, el conjunto de señales a menor ángulo, entre 13° y $17,5^\circ$, corresponde a los planos (101) y $(10\bar{1})$, cuya aparición indica una cierta regularidad estructural y la presencia de dominios cristalinos pequeños pero repetitivos dentro del material [85].

4.3.1.5. DRX de la BentQ

El patrón de DRX de la muestra de BentQ (figura 17 e) muestra una señal característica en torno a $2\theta \approx 6^\circ$, correspondiente al plano basal (001) de la montmorillonita [75]. Este pico también estuvo presente en el patrón de la Bent pura (figura 17 b), aunque con una ligera disminución en intensidad y un ensanchamiento leve en la muestra BentQ, lo cual puede indicar un aumento en el espaciamiento interlaminar producto de la intercalación del Q entre las capas de silicato, como han reportado Monvisade y Siriphannon [86] y Darder et al. [87]. Sin embargo, en la Sección 4.8 correspondiente al análisis SEM, se puede observar la ausencia de arreglos laminares o en capas esperados para este tipo de estructuras. En cambio, la presencia de este pico puede deberse a la persistencia de cierta ordenación local de las partículas de arcilla, sin que esto implique una intercalación efectiva o completa de las cadenas poliméricas entre capas silicatadas [76].

La integración del polímero en el material arcilloso se da gracias a la interacción de grupos amino cargados positivamente del Q con las capas negativas de la montmorillonita [24]. El difractograma observado está en concordancia con lo descrito por Han y coautores [88], donde dicha modificación conduce a una mayor separación de la estructura de la montmorillonita y, en consecuencia, un patrón DRX más difuso y desplazado en comparación con la Bent sin modificar.

A partir de $2\theta \approx 20^\circ$ hasta $2\theta \approx 28^\circ$, se observan múltiples picos definidos, similares en posición a los registrados en la Bent original, aunque con cambios en la intensidad relativa y una leve redistribución de sus perfiles. Esto puede atribuirse a la incorporación del Q como agente modificador, que genera alteraciones en el ordenamiento estructural, pero sin eliminar por completo la cristalinidad inorgánica de la Bent. Según Darder y colegas [89], este tipo de comportamiento es típico en nanocompuestos intercalados donde el biopolímero se encuentra entre las capas, pero no induce exfoliación total.

Por otro lado, a diferencia del patrón del Q puro (figura 17 c), donde se identificaba un pico intenso centrado en $2\theta \approx 20,5^\circ$, este pico no aparece de forma clara ni con igual intensidad en el patrón de BentQ. Esto sugiere que la organización semicristalina del Q se ve afectada al ser incorporado en la matriz inorgánica, lo que concuerda con los resultados obtenidos por otros autores [88][86], quienes reportan que la intercalación del Q genera estructuras más desordenadas desde el punto de vista cristalográfico.

4.3.1.6. Cristalinidad de los refuerzos y el AN

En la Tabla 5 se observan los porcentajes de cristalinidad obtenidos mediante la Ecuación 1 descrita en la Sección 3.3. del presente trabajo.

Tabla 5: *Cristalinidad de las materias primas.*

Materia prima	AN	Bent	Q	MCC	BentQ
Cristalinidad (%)	29,3	55,8	48,0	64,2	41,1

El AN presentó la cristalinidad más baja (29,3 %), en línea con lo reportado por Singh et al. [70], quienes informaron valores entre 28 % y 32 % para almidones con patrón tipo A, como el de maíz y Luo et al. (2021) [25] quienes reportaron una cristalinidad de 32,9%. Dome et al. [74] también encontraron porcentajes cercanos al 30 % para almidones sin pretratamiento, atribuidos a la presencia de regiones amorfas asociadas a la amilosa y al desorden inducido por la humedad y el secado.

La Bent mostró una cristalinidad de 55,8 %, coherente con la naturaleza inorgánica y altamente ordenada del material. Este resultado coincide con los hallazgos de Cuevas et al. [76], quienes informaron porcentajes cercanos al 50 % para bentonitas sódicas naturales, y con Liu et al. [75], quienes destacaron la predominancia de fases cristalinas bien definidas en bentonitas no modificadas. La alta cristalinidad se asocia con la disposición regular de las láminas de montmorillonita y su bajo contenido de materia amorfa [77].

El Q, con un valor intermedio de cristalinidad (48,0 %), también se encuentra dentro del rango informado por la literatura. Kumar et al. (2011) [78] y Morsy et al. (2019) [80] reportaron valores entre 45 % y 52 % en Qs, destacando su comportamiento semicristalino. Esta organización estructural parcial se atribuye a las zonas de empaquetamiento helicoidal entre cadenas, intercaladas con regiones desordenadas, lo que confiere al Q una estructura mixta típica de muchos polisacáridos [78].

En cuanto a la MCC, se obtuvo el valor de cristalinidad más elevado (64,2 %), en concordancia con lo reportado por bibliografía [90]. Este alto grado de orden se relaciona con la eliminación selectiva de las regiones amorfas de la celulosa durante el procesamiento, lo que permite conservar y concentrar las zonas cristalinas. La elevada cristalinidad de la MCC ha sido ampliamente vinculada a su rigidez, estabilidad térmica y capacidad de refuerzo en matrices poliméricas [82].

Finalmente, la BentQ presentó una cristalinidad de 41,1 %, inferior a la de sus componentes individuales. Esta disminución puede explicarse por la integración del

Q en la Bent, lo cual genera una estructura parcialmente desordenada. Resultados similares fueron observados por Darder et al. (2003) [87] y Han et al. (2010) [88], quienes reportaron que la modificación de arcillas con biopolímeros puede reducir la cristalinidad global del sistema debido a la introducción de irregularidades estructurales y a la formación de dominios menos organizados.

Por último, en la Tabla 6 se observa un resumen de las señales encontradas para las materias primas.

Tabla 6: Resumen de señales encontradas en los DRX de las materias primas.

Material	Posición del pico (2θ)	Asignación	Referencia(s)
AN	$\sim 13\text{--}14^\circ$	Posible plano (111); reflexión secundaria	[70], [71]
	$\sim 16\text{--}18^\circ$	Planos (131) y (150); estructura tipo A	[70], [72], [73]
	$\sim 19,5\text{--}21^\circ$	Plano (103); patrón típico de almidón de maíz	[70], [74]
	$\sim 21,5\text{--}23^\circ$	Planos (132) y (210); confirma tipo A	[70], [74]
Bent	$\sim 6,5^\circ$	Plano basal (001) de montmorillonita	[75], [76], [77]
	$\sim 12^\circ$	Plano (110) o impurezas como cuarzo	[76]
	$\sim 20\text{--}27^\circ$	Fases menores (feldespato, calcita) o orden local	[76]
Q	$\sim 10^\circ$	Cristalinidad tipo I o dominio laminar	[78], [81]
	$\sim 20^\circ$	Cristalinidad tipo II; empaquetamiento regular	[78], [79], [80]
MCC	$\sim 13\text{--}17,5^\circ$	Planos (101) y (10 $\bar{1}$); estructura semicristalina	[82], [83]
	$\sim 22,5\text{--}23^\circ$	Plano (002); estructura de celulosa I	[83], [84], [85]

BentQ	~6°	Pico (001) con leve desplazamiento; posible intercalación	[75], [86], [87]
	~20–28°	Redistribución de picos de la Bent por efecto del Q	[76], [88], [89]
	No aparece ~20,5°	Pérdida del pico característico del Q; desorden estructural	[88], [86]

4.3.2. Análisis de la matriz y los materiales compuestos reforzados

4.3.2.1 DRX del TPS (matriz)

El difractograma correspondiente al TPS (Figura 18) revela un patrón característico de una matriz parcialmente amorfa, en la que aún persisten vestigios de organización estructural. Aunque el perfil general está dominado por un halo ancho y difuso centrado en torno a $2\theta \approx 20^\circ$, atribuible a la pérdida de orden cristalino por efecto del procesamiento térmico y mecánico [33], pueden distinguirse varios picos superpuestos que aportan información relevante sobre las regiones estructuradas residuales.

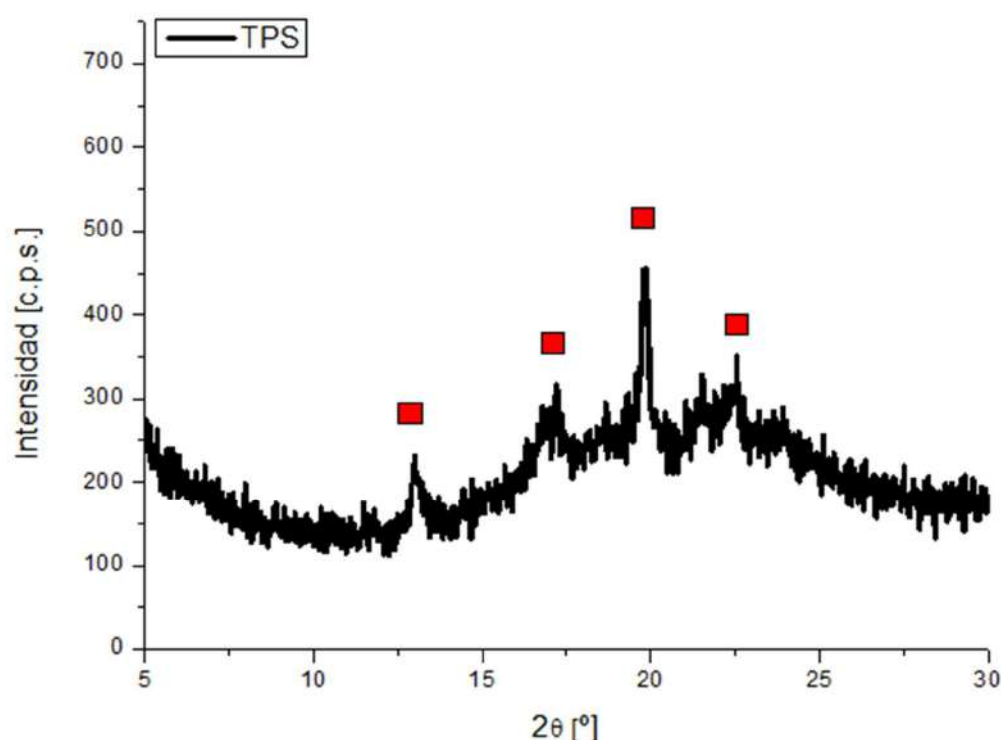


Figura 18: DRX de la matriz de TPS

Región 1: $2\theta \approx 12,5^{\circ}$ – 14°

Esta señal puede asociarse a trazas remanentes del plano cristalino (111) propio del patrón A del almidón nativo, típicamente presente en cereales como el maíz [91]. Su aparición indica que, pese a la gelatinización, algunas regiones resistentes (posiblemente ricas en amilosa) no se han desorganizado completamente [70]. Según Teixeira y colaboradores [92], este pico puede intensificarse levemente si existen zonas de retrogradación incipiente.

Región 2: $2\theta \approx 16^{\circ}$ – $17,5^{\circ}$

Esta región corresponde al plano (131) característico del almidón patrón A. Su permanencia en el TPS ha sido atribuida en la literatura a dominios cristalinos residuales inducidos por la recristalización parcial de amilosa o a una cristalización dirigida por el GL durante el enfriamiento posterior a la extrusión [93][94]. Mendes

et al. [95] indican que este tipo de estructuras semiordenadas pueden ser estabilizadas por la presencia de refuerzos.

Región 3: $2\theta \approx 19^\circ$ – 22°

En este intervalo es donde se forma el halo amorfo característico de los materiales TPS, atribuible a la desorganización de la doble hélice del almidón [96]. Los picos ubicados en esta zona se relacionan con los planos (210) y (220) reportados para estructuras de tipo V o Vh, las cuales emergen cuando la amilosa forma complejos con compuestos de bajo peso molecular como el GL [96][97]. Esta fase es particularmente estable y puede desarrollarse en materiales TPS almacenados, como reportan Dang et al. (2014) [94], quienes observaron una intensificación de estos picos durante el envejecimiento de películas de TPS con Q.

Región 4: $2\theta \approx 22,5^\circ$ – $24,5^\circ$

Esta última región indica una estructura residual cristalina de bajo orden, posiblemente relacionada con la reorganización de segmentos de amilosa o la orientación de cadenas poliméricas inducida durante el enfriamiento posterior a la extrusión [91]. La presencia de esta señal fue documentada por Ibrahim et al. [91] como característica de TPS con cierta orientación inducida por cizalla.

4.3.2.2. Muestras con Bent

Los difractogramas de las formulaciones TPS (Figura 19) con Bent muestran una clara evolución estructural respecto al patrón de difracción del TPS puro. Al incorporar Bent como refuerzo, los patrones se alteran, pero no de forma progresiva o lineal. Particularmente, la formulación TPS Bent 5 es la única que exhibe un pico definido a $2\theta \approx 6^\circ$, correspondiente a la distancia interlaminar de la montmorillonita en su forma original o intercalada [76]. Las otras dos formulaciones (TPS Bent 2,5 y TPS Bent 7,5) no presentan dicho pico, ni tampoco se observan señales nuevas significativas por encima de $2\theta \approx 20^\circ$, lo que sugiere que no hay un aumento marcado de cristalinidad con el incremento del refuerzo.

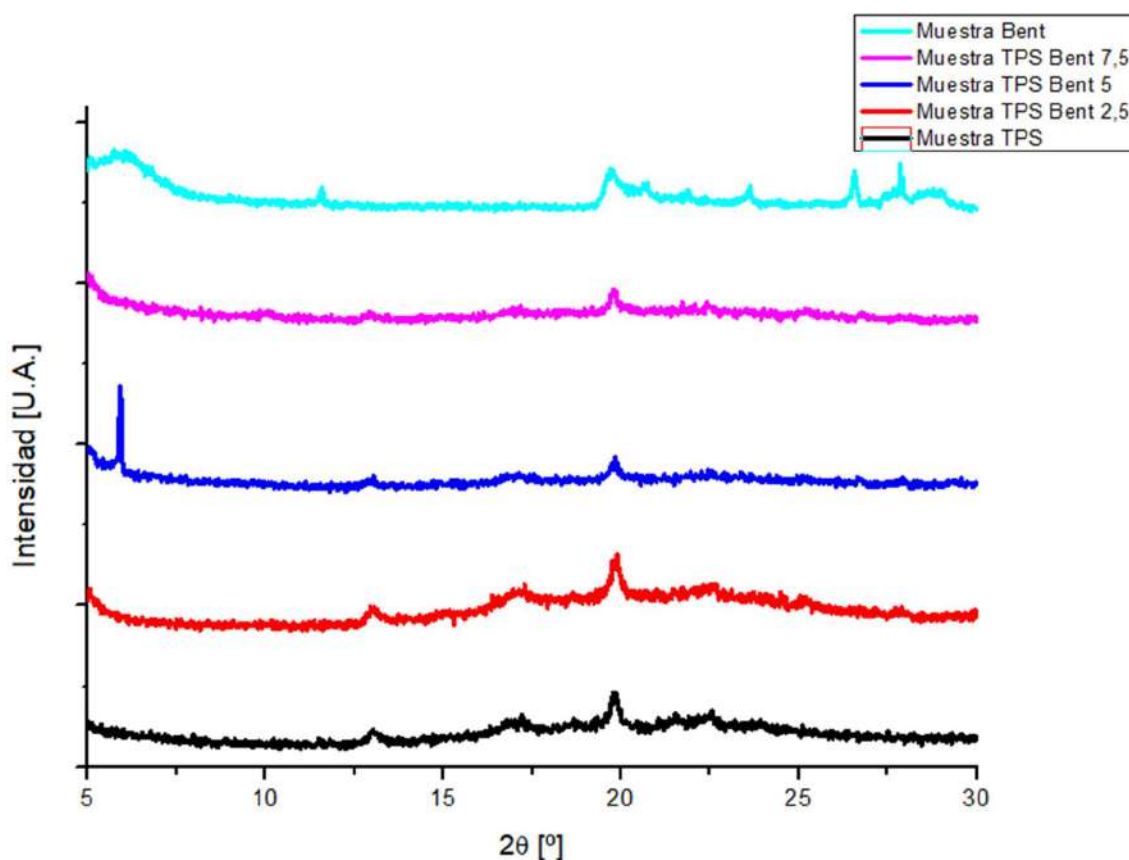


Figura 19: Comparación de resultados de DRX entre el TPS, la Bent y las formulaciones con Bent.

Este comportamiento puede explicarse considerando la forma en que se dispersa la Bent dentro de la matriz. Según Wang et al. [39], la aparición de picos en la región de bajos ángulos (como los 6° observados en TPS Bent 5) indica que las capas de la montmorillonita se mantuvieron organizadas en forma interlamilar o que, al menos, existe un arreglo en la estructura local de la arcilla [75], lo que podría derivarse de una intercalación parcial del AN entre las láminas. Sin embargo, en concentraciones más bajas (TPS Bent 2,5), la cantidad de Bent puede ser insuficiente para generar orden detectable, mientras que en concentraciones más altas (TPS Bent 7,5), puede producirse agregación del refuerzo, lo que lleva a una dispersión heterogénea o colapso estructural que impide la formación de dominios intercalados bien definidos. Esto se concuerda con la información obtenida en la Sección 4.8 correspondiente al análisis SEM del TPS Bent 5, donde se observa una fractura del tipo laminar, mientras que, en las otras dos muestras de material compuesto, esto no se observa. Esto se alinea con lo reportado por Ghani y coautores [50], quienes observaron que sin agentes compatibilizantes, como el Q, la Bent tiende a formar aglomerados y pierde su estructura ordenada.

Por otra parte, Lai et al. [98] destacan que el comportamiento estructural de materiales TPS reforzados con Bent depende fuertemente del equilibrio entre exfoliación e intercalación. En este caso, la aparición del pico a 6° solo en una de las formulaciones sugiere que solo en dicha concentración (TPS Bent 5) se logra un estado intermedio óptimo de dispersión que permite reflejarse en el patrón de difracción. En las otras formulaciones, el refuerzo no llega a ordenarse suficientemente (TPS Bent 2,5) o bien se agrega en exceso (TPS Bent 7,5), anulando cualquier contribución cristalina detectable por DRX. Así, la respuesta estructural no sigue una progresión directa con el contenido de Bent, sino que refleja fenómenos de dispersión y compatibilidad complejos.

4.3.2.3. Muestras con Q

El difractograma (Figura 20) muestra los patrones correspondientes a una muestra de TPS puro y a composiciones reforzadas con Q (TPS Q) en tres concentraciones: 2,5 %, 5 % y 7,5 %.

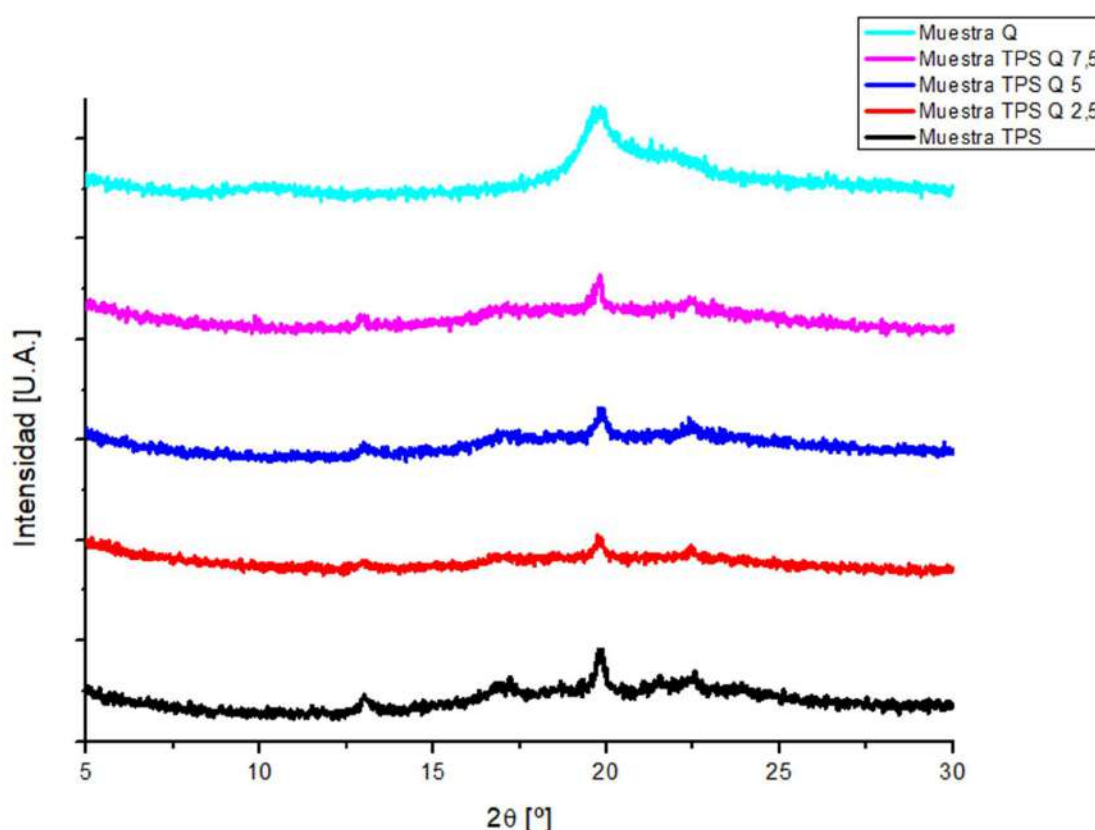


Figura 20: Comparación de resultados de DRX entre el TPS, el Q y las formulaciones con Q.

La presencia del halo amorfo centrado en $2\theta \approx 20^\circ$ en todas las formulaciones confirma que el TPS conserva su carácter mayoritariamente amorfo pese a la incorporación del Q, lo cual coincide con lo reportado por Mendes y coautores [95], donde la gelatinización del almidón con GL evita la recristalización, aun en presencia de Q. Además, el Q, siendo semicristalino, interactúa con las cadenas de AN mediante puentes de hidrógeno sin alterar la organización cristalina a nivel macroscópico, tal como describen Tomé et al. (2012) [34].

La leve atenuación del halo amorfo observada al incrementar la concentración de Q puede explicarse por una restricción parcial en la movilidad de las cadenas de AN al formar puentes de hidrógeno con Q, efecto también observado en sistemas similares con celulosa y polímeros hidrofílicos, como señalan Chen y colegas [33]. Este patrón sugiere que el Q se incorpora a nivel molecular, reforzando la matriz sin inducir formación de nuevas fases cristalinas perceptibles por DRX. Estos hallazgos coinciden con estudios previos [45][46], donde la incorporación de Q mejoró ciertas propiedades mecánicas y de barrera sin modificar sustancialmente la estructura cristalina del TPS.

Por lo tanto, el difractograma indica una interacción eficiente entre Q y AN a nivel molecular, manteniendo la característica amorfa del TPS, alineado con lo expuesto por bibliografía [99][100]. El Q no induce nuevas fases cristalinas definidas, pero sí promueve una organización parcial y una ligera restricción estructural, lo que aporta estabilidad al composite sin comprometer la flexibilidad inherente del TPS, explicando de esta manera, los resultados mecánicos obtenidos en la sección 4.1.

4.4.2.4. Muestras con MCC

En el difractograma de DRX (Figura 21), la muestra de TPS puro muestra un patrón predominantemente amorfo, evidenciado por un halo amplio y de baja intensidad centrado aproximadamente en $2\theta \approx 20^\circ$. Sin embargo, al incorporar MCC en concentraciones de 2,5%, 5% y 7,5%, se observa una progresiva intensificación de señales definidas, particularmente en la región entre $2\theta \approx 15$ y $22,5^\circ$. Esta aparición de picos más marcados, aunque superpuestos al fondo amorfo, sugiere una recuperación parcial de la organización estructural debido a la introducción del agente reforzante.

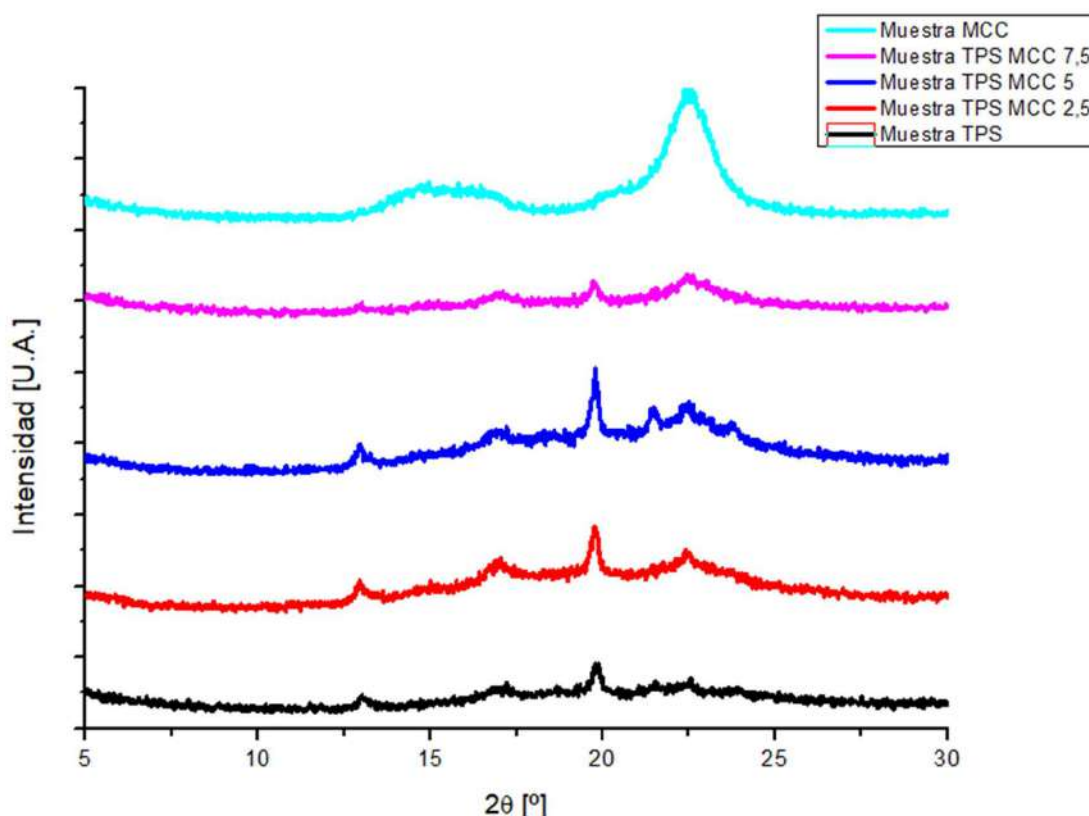


Figura 21: Comparación de resultados de DRX entre el TPS y las formulaciones con MCC.

Esta modificación en el patrón se debe a la naturaleza semicristalina de la MCC, que conserva su orden molecular incluso cuando se incorpora a la matriz de TPS. Según Ma et al. [48], la adición de MCC actúa como nucleante, promoviendo la formación de regiones más ordenadas dentro del biopolímero. Asimismo, Ortega-Toro et al. [49] señalan que la presencia de cargas rígidas como la MCC restringe la movilidad de las cadenas del AN, lo cual puede inducir una orientación más ordenada de las mismas y contribuir al aumento de cristalinidad relativa. Además, la buena compatibilidad entre la MCC y el AN facilita interacciones por puentes de hidrógeno, lo que favorece la formación de regiones más compactas y orientadas [23]. En conjunto, estos resultados sugieren que el refuerzo con MCC contribuye a una estructura más organizada, como lo refleja el incremento de las señales cristalinas en los difractogramas.

A medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo, se intensifican los picos, lo que evidencia un aumento progresivo de la fracción cristalina. Este fenómeno fue reportado por varios autores que demostraron que la MCC no sólo mantiene su estructura cristalina durante el procesamiento, sino que induce cristalinidad en la matriz amorfa del TPS [48] [23]. Sin embargo, al aumentar la concentración de MCC

a 7,5%, se nota una leve disminución en la intensidad de los picos característicos, lo que sugiere una posible saturación del sistema o una aglomeración del refuerzo que interfiere con la organización interna. Esto concuerda con lo reportado por Ma et al. [48], quienes observaron que concentraciones elevadas de MCC pueden reducir la eficacia del refuerzo debido a la dificultad en su dispersión homogénea. Cuando estas se ven comprometidas por el exceso de carga, la restricción de movilidad que inicialmente favorecía la organización puede dar lugar a estructuras más heterogéneas, menos eficaces en promover cristalinidad. En la Sección 4.8 correspondiente al SEM se puede observar claramente la presencia de aglomerados particularmente en la muestra TPS MCC 7,5, lo cual se condice con lo explicado anteriormente.

4.3.2.5. Muestras con BentQ

En la Figura 22 se presentan los patrones de DRX correspondientes al TPS, al BentQ y a las formulaciones compuestas TPS BentQ 2,5, 5 y 7,5.

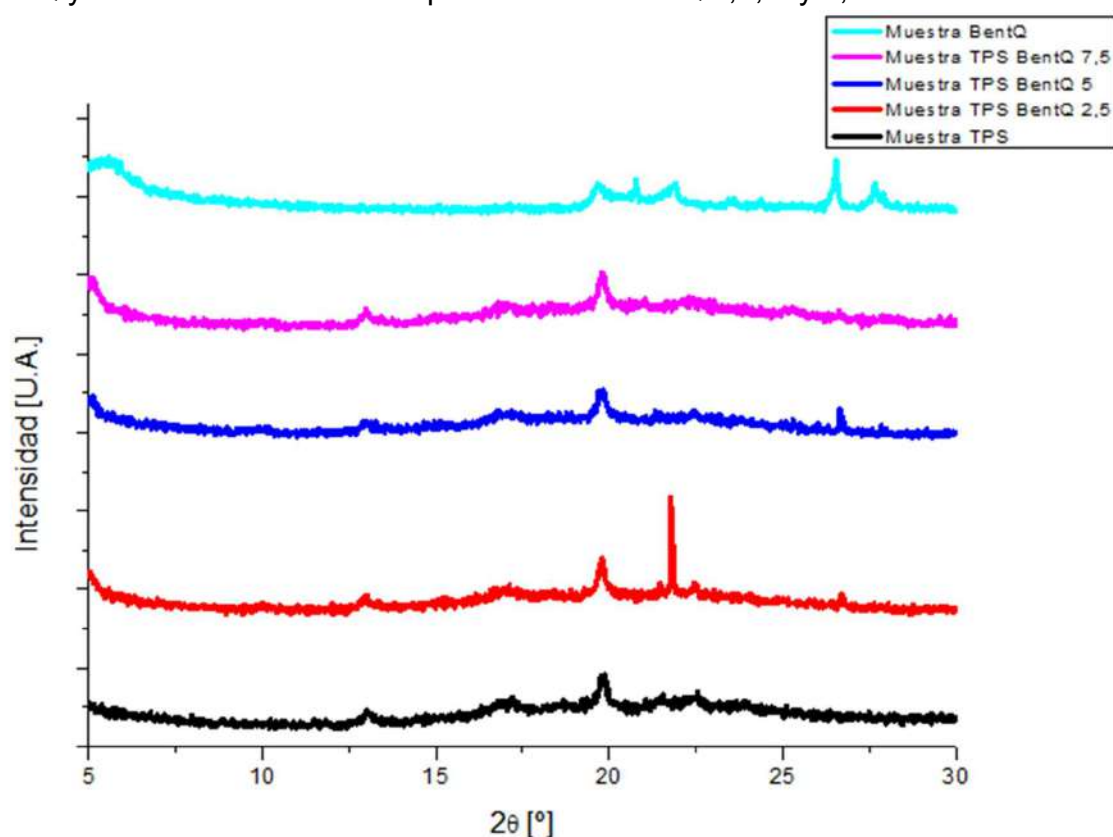


Figura 22: Comparación de resultados de DRX entre el TPS, el BentQ y las formulaciones con BentQ.

En las muestras se detectan señales en el rango $2\theta \approx 12-17^\circ$, que podrían atribuirse tanto a planos secundarios de la Bent modificada como a residuos de orden parcial de la estructura del AN [70][95]. Estas señales, se encuentran también en el TPS y en menor medida (exclusivamente alrededor de los $17,5^\circ$) al BentQ.

Un pico especialmente relevante se localiza alrededor de $2\theta \approx 19-21^\circ$, presente tanto en el TPS como en todas las formulaciones compuestas. Este pico ha sido atribuido por varios autores [94][97][95] a regiones de reordenamiento de las cadenas del almidón durante la gelatinización y posterior retrogradación parcial, conformando estructuras tipo V o Vh de las que se habló anteriormente [101]. Su persistencia en las formulaciones TPS BentQ confirma que el refuerzo no interfiere totalmente con la capacidad del TPS de organizarse localmente en fases semicristalinas tras el procesamiento térmico.

Un hallazgo distintivo en esta serie de materiales es la aparición de un pico a $2\theta \approx 22^\circ$ en la muestra TPS BentQ 2,5, que no se observa en el TPS puro ni en el BentQ individual, ni tampoco en las formulaciones TPS BentQ 5 o 7,5. Este pico podría estar indicando la formación de una fase intermedia parcialmente ordenada, promovida por una buena interacción entre la matriz y el refuerzo a baja concentración [32]. Según Dang y Yoksan [94], las bajas concentraciones de agentes reforzantes pueden favorecer una distribución más homogénea y una mayor compatibilización con la matriz, lo que facilita la formación de nuevas estructuras organizadas a nivel molecular. En este caso particular, es posible que la incorporación de una cantidad moderada de BentQ haya permitido una integración más efectiva y sin aglomeración. La desaparición de esta señal en TPS BentQ 5 y 7,5 puede explicarse por el exceso de refuerzo, que tiende a formar dominios mal dispersos, impidiendo el desarrollo de ese orden local. Esto se condice con la sección 4.8 donde en las imágenes obtenidas de las formulaciones de TPS BentQ, la correspondiente a 2,5% presenta visualmente una mejor integración del sistema, mientras que las muestras de 5% y 7,5% poseen aglomerados del refuerzo.

Finalmente, en las formulaciones TPS BentQ se observan picos definidos en el rango de $2\theta \approx 24-27^\circ$, que pueden asociarse a planos cristalinos propios de la Bent no integrada eficientemente a la matriz. Su presencia sugiere la existencia de una fracción del refuerzo que no participó activamente en la formación del material compuesto. Este comportamiento fue también reportado por Mendes et al. (2015) [95], quienes observaron que, a mayores concentraciones de agentes reforzantes a base de arcilla, la tendencia a la incompatibilidad con la matriz termoplástica se

incrementa, afectando negativamente la homogeneidad y el rendimiento estructural del material.

4.3.3. Análisis de cristalinidad de los compuestos reforzados

En la Tabla 7 se observan los porcentajes de cristalinidad para cada material reforzado, además de la matriz de TPS.

Tabla 7: *Cristalinidad de las formulaciones.*

Muestra	Cristalinidad [%]
TPS	15,13
TPS bent 2,5	14,71
TPS bent 5	14,59
TPS bent 7,5	11,21
TPS Q 2,5	11,64
TPS Q 5	12,40
TPS Q 7,5	12,48
TPS MCC 2,5	16,87
TPS MCC 5	19,90
TPS MCC 7,5	16,93
TPS BentQ 2,5	12,29
TPS BentQ 5	11,05
TPS BentQ 7,5	10,46

En único caso en donde la cristalinidad aumenta gracias a la adición de refuerzo es en las formulaciones de MCC. Como se explicó anteriormente, la MCC es altamente cristalina en estado puro y por los resultados de la Tabla 7, este comportamiento se repite en el caso de las formulaciones estudiadas. Castañeda et al. [102] observaron

una tendencia similar al agregar fibras celulósicas a matrices de TPS en distintos porcentajes.

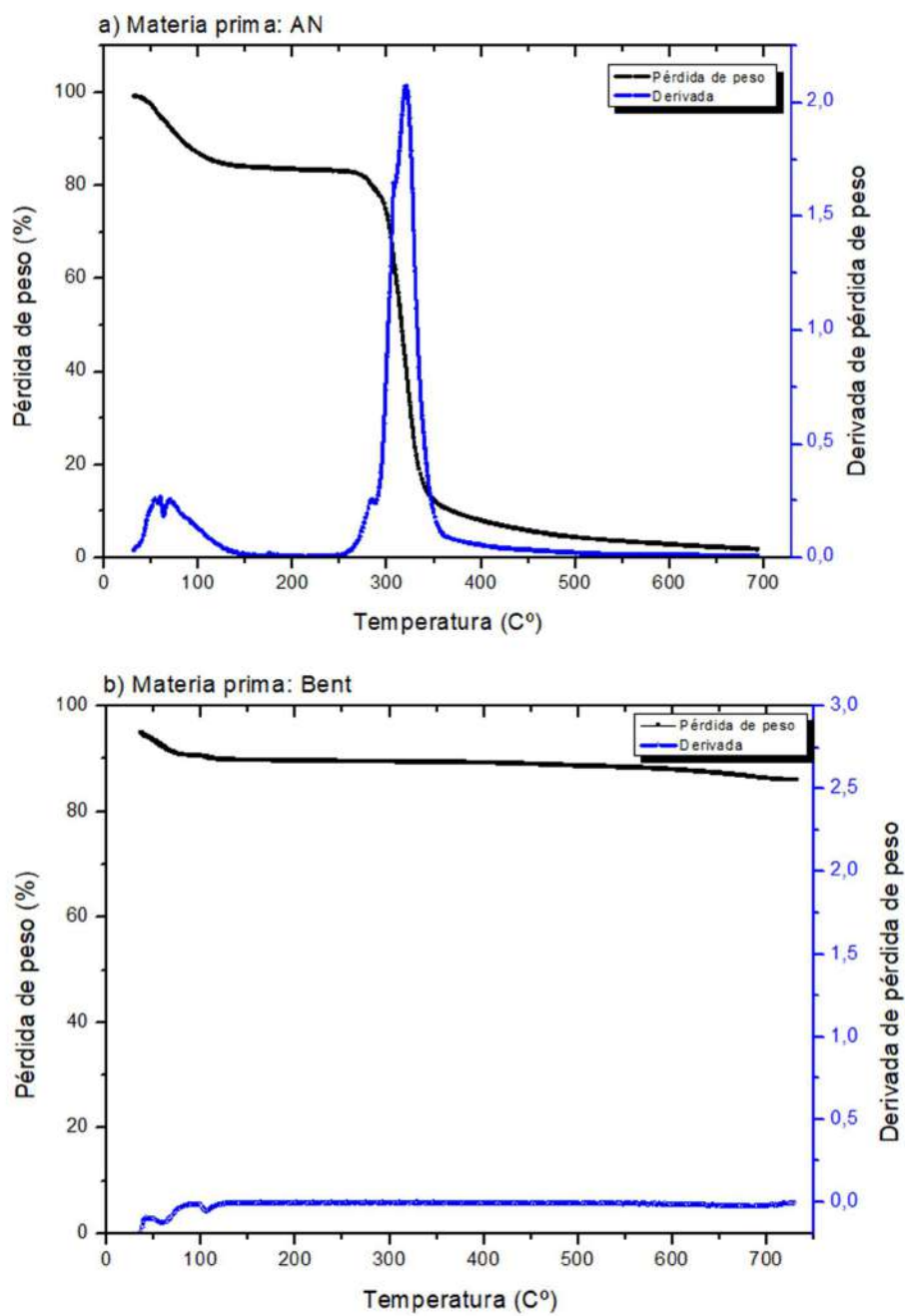
En el caso de las otras formulaciones, (TPS Q, TPS Bent y TPS BentQ) la tendencia es a la baja de la cristalinidad en todos los casos. Se ha reportado que, al incrementar el contenido de fibras o arcillas en matrices poliméricas, la energía de activación necesaria para iniciar el movimiento molecular también aumenta, debido a la restricción impuesta por la fracción volumétrica del refuerzo y su rigidez relativa [103]. En consecuencia, a mayor contenido de refuerzo, mayor es la energía requerida para alcanzar la movilidad necesaria que permita la cristalización del polímero base. Esta restricción contribuye a una reducción de la cristalinidad del sistema, fenómeno también documentado en estudios sobre materiales compuestos de TPS con cargas inorgánicas [50].

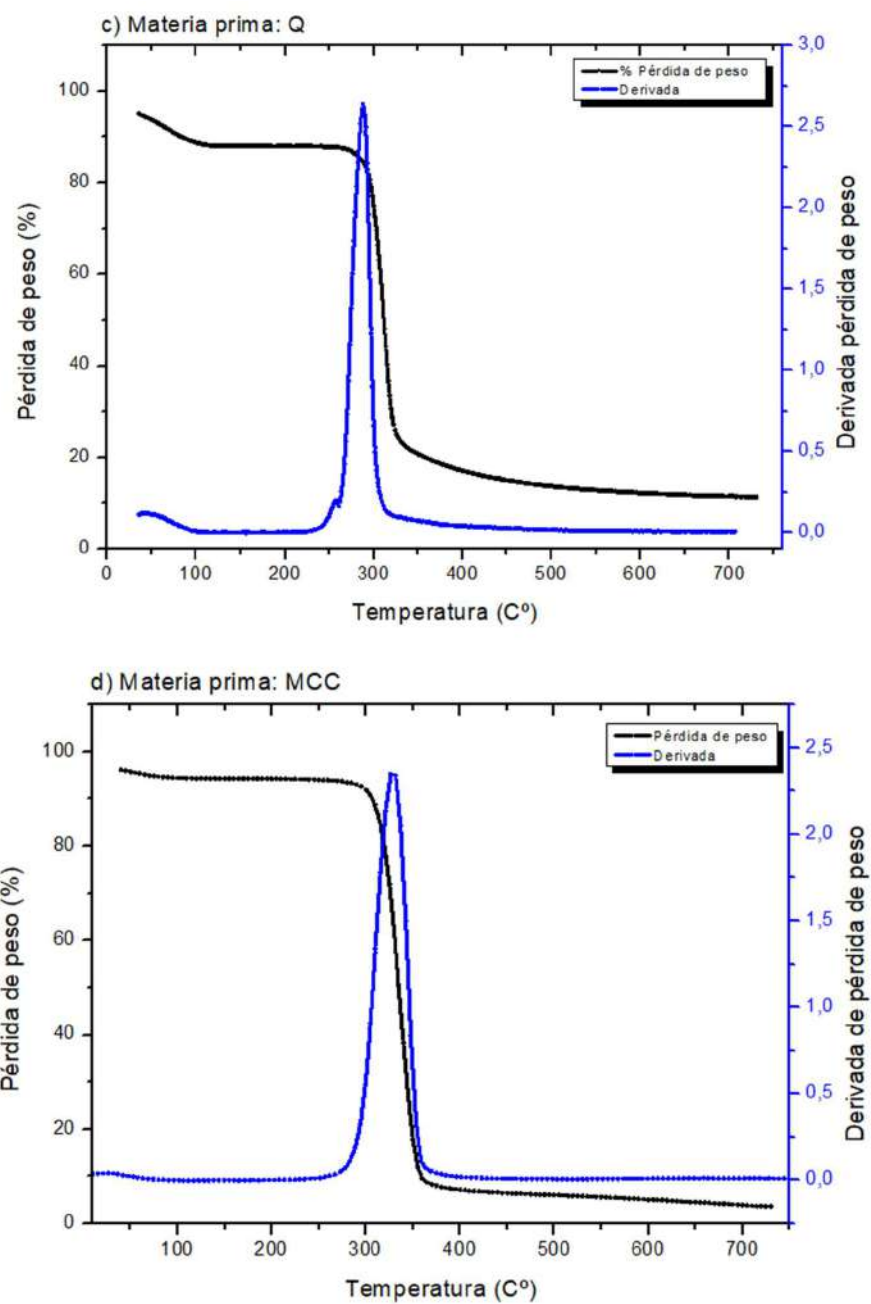
Por último, todos los difractogramas presentaron un pico amplio alrededor de $2\theta \approx 20^\circ$, atribuido a la reorganización térmica de la amilosa en forma de hélice simple [104]. La disminución progresiva del tamaño de los picos y baja en la definición de esta banda en las formulaciones reforzadas, (sacando las formulaciones con MCC) respalda la hipótesis de que la movilidad molecular reducida por efecto del refuerzo limita el desarrollo de regiones ordenadas.

4.4. TGA

4.4.1. Ensayos TGA en refuerzos y AN

En una primera instancia se realizaron los ensayos de TGA (Figura 23) únicamente a las materias primas a modo de tener en cuenta el comportamiento de dichos materiales frente a la temperatura. Esto permitió tener un mayor entendimiento de cómo cada componente contribuye en los posteriores ensayos que se les realizaron a las formulaciones propiamente dichas.





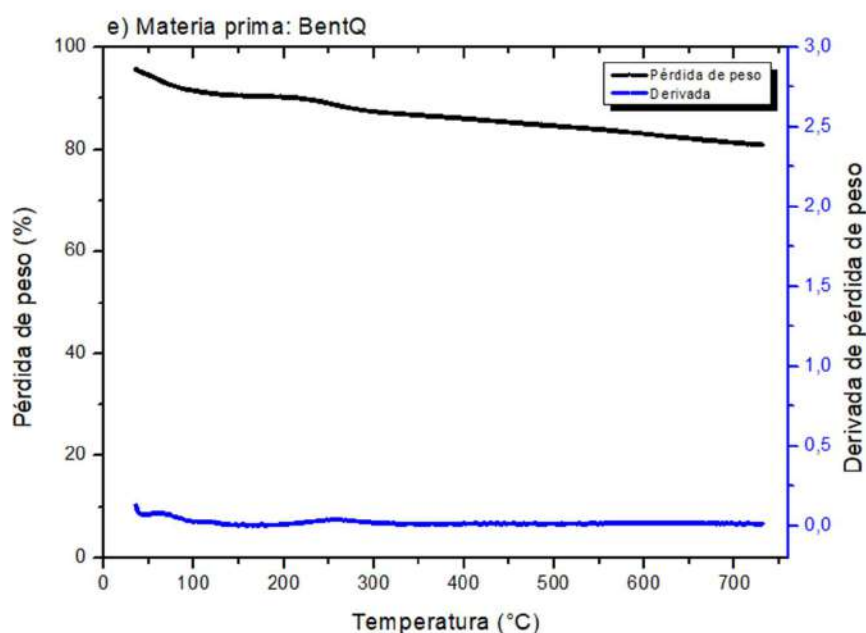


Figura 23: Ensayos TGA de: a) AN / b) Bent / c) Q / d) MCC / e) BentQ

Los ensayos TGA que se presentan en las imágenes permiten analizar la estabilidad térmica de los materiales y su proceso de degradación a medida que se incrementa la temperatura. Se observa que en cada gráfico hay dos curvas:

- Línea negra: Representa la pérdida de masa (%) en función de la temperatura, lo que indica los eventos de degradación térmica.
- Línea azul: Representa la derivada de la pérdida de masa (DTGA), lo que permite identificar con mayor precisión las temperaturas a las que ocurren los eventos de degradación.

Gráficamente se identificaron la T_i (temperatura de inicio de la principal degradación térmica), T_f (temperatura final de la principal degradación térmica) y T_m (temperatura donde ocurre la máxima velocidad de degradación térmica). Los resultados se observan en la Tabla 8.

Tabla 8: Ensayo de TGA de materias primas.

Materia prima	T_i (C°)	T_m (C°)	T_f (C°)	Masa remanente [%]
AN	269	319	356	1,85

Bent	*			86,17
BentQ	*			80,9
MCC	280	329	364	3,61
Q	238	286	317	11,34

* El ensayo de TGA se realizó en un rango de temperatura que no afecta realmente a las muestras con Bent, solamente se puede observar una pequeña disminución de masa por la evaporación de H₂O superficial. Por esta razón no tiene sentido presentar temperaturas de la etapa de degradación cuando no se encuentra en el rango.

4.4.1.1. Ensayo de TGA de la muestra de AN

El ensayo de TGA realizado sobre el AN revela un comportamiento térmico característico de materiales polisacáridos (Figura 23 a) con una pérdida de masa de casi el 100% (Tabla 8) en el rango estudiado. Se identifican dos etapas principales de pérdida de masa. La primera ocurre en el rango de 50–120 °C, y corresponde a la evaporación del H₂O físicamente adsorbida en la superficie del gránulo, en línea con lo encontrado en bibliografía [105][106]. Esta pérdida inicial, aunque relativamente menor en magnitud, es común en materiales higroscópicos como el almidón debido a la afinidad de sus grupos hidroxilo con el H₂O.

La segunda etapa, más significativa, se inicia alrededor de los 270 °C y se extiende hasta los 350 °C. Dentro de este intervalo tiene lugar la degradación térmica del almidón, con una pérdida de masa más pronunciada que, según Liu et al. [106], puede alcanzar entre el 60 % y el 70 %. Este proceso se asocia a la ruptura de los enlaces glucosídicos y a reacciones de deshidratación y descomposición térmica de las cadenas de glucosa [105]. Como se observa en la curva DTGA (línea azul), el pico de máxima velocidad de degradación se sitúa en 319 °C, lo cual coincide con el valor reportado por Luo et al. [105] para almidones no modificados (≈ 313 °C).

Durante esta etapa de degradación térmica no oxidativa, se producen moléculas volátiles como 1,6-anhidro- β -D-glucopiranosas, furfural, acetaldehído y otros compuestos orgánicos de bajo peso molecular [105]. La presencia de estos

productos de descomposición confirma que se trata de una degradación interna del polisacárido, más allá de la simple pérdida de H_2O . El comportamiento observado es coherente con la naturaleza estructural del almidón nativo, que presenta regiones amorfas y cristalinas. Su degradación térmica ocurre cuando ambas fases pierden estabilidad, y el pico marcado en la DTGA indica la temperatura a la que ocurre la máxima velocidad de descomposición de las cadenas de glucosa. Además, se observa una pequeña inflexión en la pendiente al inicio del segundo evento, lo cual podría asociarse a una pre-degradación de las regiones amorfas más accesibles, antes de alcanzar la descomposición total [106].

4.4.1.2. Ensayo de TGA de la muestra de Bent

En la curva TGA se observa una primera pérdida de masa progresiva que ocurre entre los 40 °C y 150 °C (Figura 23 b), atribuida a la evaporación del H_2O físicamente adsorbida en la superficie del mineral y en los poros interlaminares. Esta etapa representa un proceso puramente físico, sin modificaciones estructurales, como han reportado Singla et al. [107], y es común en materiales minerales con estructuras laminares como la montmorillonita. La curva DTGA no muestra un pico definido en esta etapa, lo que sugiere que se trata de una pérdida gradual más que de una descomposición puntual. Esta desorción de H_2O superficial también fue descrita por Torres et al. [108] y es coherente con la estructura de la montmorillonita, en la cual el H_2O se encuentra tanto en la superficie externa como en los espacios interlaminares, retenida por fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno.

A partir de esta temperatura y hasta valores superiores a los 600 °C, la Bent permanece prácticamente inalterada, sin mostrar signos evidentes de descomposición estructural, lo que se traduce en una elevada masa remanente al finalizar el análisis térmico, lo cual se observa en la última columna de la Tabla 8 en donde la cantidad de residuo supera el 86% [46].

Según bibliografía [108], las arcillas tipo montmorillonita comienzan a experimentar pérdidas de masa estructurales recién entre los 650 °C y 700 °C, correspondientes a la deshidroxilación de los grupos $-OH$ presentes en las láminas de silicato. En el presente trabajo esto se observa casi al finalizar el rango de temperaturas estudiado en la Figura 23 b).

4.4.1.3. Ensayo de TGA de la muestra de Q

El análisis TGA de la muestra de Q permitió identificar dos etapas térmicamente diferenciadas de pérdida de masa (Figura 23 c). La primera se produce entre los 50 °C y 120 °C, atribuible a la evaporación del H₂O físicamente adsorbida, retenida en la estructura del polisacárido por interacciones hidrofílicas con los grupos hidroxilo y amino [66]. Esta pérdida inicial, acompañada por un pico en la curva DTGA centrado en aproximadamente 53 °C, coincide con lo informado por Nieto et al. [109], quienes asociaron dicho evento a una pérdida de masa de aproximadamente 9,3 %, vinculada a la liberación de H₂O superficial.

La segunda etapa, correspondiente a la degradación térmica del polímero, se manifiesta entre los 220 °C y 350 °C, con una temperatura de máxima velocidad de degradación (T_m) determinada en 286 °C, según se observa en la Tabla 8. Esta etapa involucra la ruptura de los enlaces glucosídicos de la cadena principal, junto con procesos de desacetilación térmica y reacciones de despolimerización, como lo reportaron Kumar y colaboradores [78]. De forma concordante, Nieto et al. [109] reportaron un evento de degradación principal a 270 °C, con una pérdida de masa del orden del 45,5 %, dejando una cierta cantidad de residuo en el rango de temperaturas estudiado.

4.4.1.4. Ensayo de TGA de la muestra de MCC

El TGA de la MCC muestra un perfil térmico característico de materiales celulósicos semicristalinos. Se observa una primera pérdida de masa entre 80 °C y 110 °C, atribuida a la evaporación del H₂O físicamente adsorbida. Este fenómeno es consecuencia de la capacidad higroscópica de la celulosa, particularmente asociada a la superficie externa y a los sitios hidroxílicos expuestos de la estructura, lo cual ha sido señalado en estudios previos [110].

La degradación principal ocurre en un intervalo comprendido entre 300 °C y 400 °C, con una temperatura de degradación máxima (T_m) determinada experimentalmente en 329 °C, según la Tabla 8. Esta etapa corresponde a la descomposición térmica de las cadenas de celulosa mediante la ruptura de los enlaces glucosídicos, seguida de la formación de compuestos volátiles y carbonización del residuo orgánico [110]. Este comportamiento es concordante con lo reportado por literatura [90], quienes identificaron para la MCC proveniente de biomasa de palma un evento de degradación principal centrado en 350 °C, asociado específicamente con la pirólisis de la región amorfa seguida de la degradación de las regiones cristalinas.

4.4.1.5. Ensayo de TGA de la muestra de BentQ

El perfil térmico de la muestra BentQ refleja la combinación de los comportamientos característicos de la Bent y el Q, evidenciando así la naturaleza híbrida de este material compuesto. En la primera etapa, se observa una pérdida de masa entre 50 °C y 120 °C, atribuida a la evaporación del H₂O superficial e interlaminar asociada a la arcilla, así como al H₂O adsorbida por los grupos hidroxilo del Q [87]. Esta etapa coincide con los fenómenos registrados tanto en la muestra de Bent como en la de Q, y ha sido ampliamente documentada en la literatura como el resultado de procesos de desorción física [46][88].

La segunda etapa térmica, que se extiende aproximadamente entre 220 °C y 320 °C, corresponde a la degradación térmica del Q. En este rango, se produce la ruptura de enlaces glucosídicos y reacciones de desacetilación que afectan tanto a las unidades acetiladas como no acetiladas del polisacárido, lo cual se refleja en la curva DTGA mediante un pico definido que evidencia la temperatura de máxima pérdida de masa, ubicada en 286 °C, en concordancia con lo observado previamente en la muestra de Q [15][78]. La aparición de este evento confirma que la estructura del Q se mantiene parcialmente activa dentro del compuesto, pese a su asociación con la arcilla.

A diferencia de la muestra de Q individual, el sistema BentQ presenta una mayor masa remanente al finalizar el ensayo térmico (cercano al 81% según la Tabla 8), lo cual puede atribuirse a la alta estabilidad térmica de la Bent, que no experimenta descomposición significativa incluso a temperaturas superiores a los 600 °C [46]. La curva TGA muestra que, al finalizar el barrido térmico, la cantidad de material remanente es mayor que la observada para el Q puro, lo cual indica la preservación de la fracción inorgánica del compuesto. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Darder et al. [87], quienes señalaron que la incorporación del Q en las capas de montmorillonita da lugar a una red híbrida termoestable, en la que la presencia del mineral contribuye a restringir la movilidad térmica del biopolímero y mejora la resistencia térmica global del sistema.

4.4.1.6. Conclusiones de los ensayos TGA en los refuerzos y AN

El análisis TGA realizado sobre las materias primas empleadas permitió establecer diferencias sustanciales en cuanto a su comportamiento térmico, reflejando la naturaleza química y estructural de cada una. Mientras que los biopolímeros como el AN, el Q y la MCC presentaron degradaciones principales en el rango de 270–

330 °C, asociadas a la ruptura de enlaces glucosídicos y procesos de desacetilación, los materiales inorgánicos como la Bent demostraron una notable estabilidad térmica, con mínima pérdida de masa más allá de la etapa inicial de desorción de H₂O. En particular, la MCC exhibió la mayor temperatura de degradación entre los biopolímeros ($T_m = 329\text{ °C}$), lo que corrobora su carácter semicristalino y su mayor resistencia térmica en comparación con el AN y el Q. La muestra híbrida de BentQ, por su parte, combinó las transiciones térmicas del Q con la estabilidad estructural de la Bent, resultando en una degradación principal centrada en 286 °C y una masa remanente considerablemente superior a la del Q puro, lo cual sugiere una interacción efectiva entre ambas fases. Esta sinergia refuerza lo reportado en bibliografía [87][88], donde se observó que la intercalación de Q en arcillas laminares puede dar lugar a nanocompuestos con una alta resistencia térmica. En conjunto, los resultados obtenidos no solo validan los perfiles térmicos esperados para cada material, sino que además aportan información clave sobre su potencial como refuerzos en matrices poliméricas, anticipando su influencia en la estabilidad térmica de los sistemas compuestos TPS que serán abordados en las secciones siguientes.

4.4.2. Ensayos termogravimétricos en las formulaciones de los materiales compuestos y TPS

4.4.2.1. Ensayo TGA de TPS (matriz) común para todas las muestras compuestas

En el siguiente párrafo se explican los cambios que sufren todas las muestras por tener una matriz de TPS (Figura 24), para luego dar a lugar al análisis en particular de cada formulación. En materiales basados en TPS, se observan tres etapas principales de degradación. Entre los 80 °C y 170 °C se observa la pérdida de H₂O presente en la estructura del almidón y la absorbida del ambiente. [111] Esta etapa se ve en la Figura 24 como el primer pico presente en el DTGA. Luego ocurre la evaporación del GL y degradación inicial del almidón (230°C – 280°C) [112]. En el presente trabajo, se observa como el flanco izquierdo del pico principal presenta un cambio de pendiente visible alrededor de los 270 °C, lo cual rompe la simetría típica de un proceso de degradación homogéneo, esta es la segunda etapa anteriormente descrita. Por último, se lleva a cabo la degradación principal del almidón a partir de los 280 °C hasta los 350 °C, donde se produce la mayor descomposición de las cadenas de almidón, resultando la formación de residuos carbonosos. [112] En esta tercera etapa se presenta la temperatura donde ocurre la mayor velocidad de degradación correspondiente a los 320 °C. Estas tres etapas se pueden ver

claramente en la gráfica observando los cambios de pendiente en la curva principal y la aparición de picos en sus respectivas derivadas. Es posible que en algunas muestras compuestas se puedan dilucidar más claramente estos cambios que en otras, sin embargo, en todos los casos se encuentran sea cual fuere su refuerzo.

Algunos autores hablan sobre una cuarta etapa que corresponde a la degradación térmica de los subproductos de la descomposición del almidón generados en la etapa anterior [24][32]. Sin embargo, en el presente análisis no se la tendrá en cuenta ya que esta no aparecería en los materiales compuestos, y solamente habría un indicio de su existencia en este trabajo en la curva de DTGA del TPS alrededor de los 400 C°. Es importante resaltar que al finalizar el ensayo el porcentaje de masa remanente fue de 7,6%.

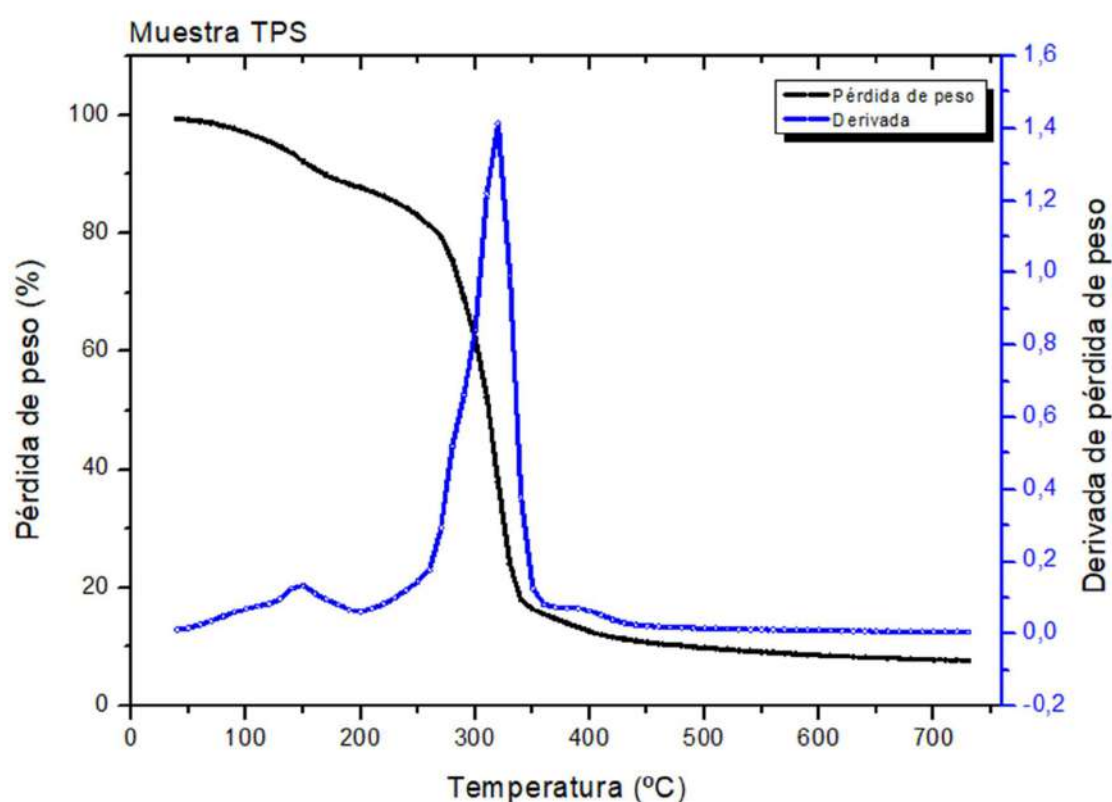


Figura 24: Perfil termogravimétrico de la matriz de TPS

4.4.2.2. Perfil termogravimétrico de las muestras TPS Bent

En la Figura 25 se presentan los gráficos obtenidos para los ensayos TGA correspondientes a las muestras de TPS con los distintos porcentajes de Bent.

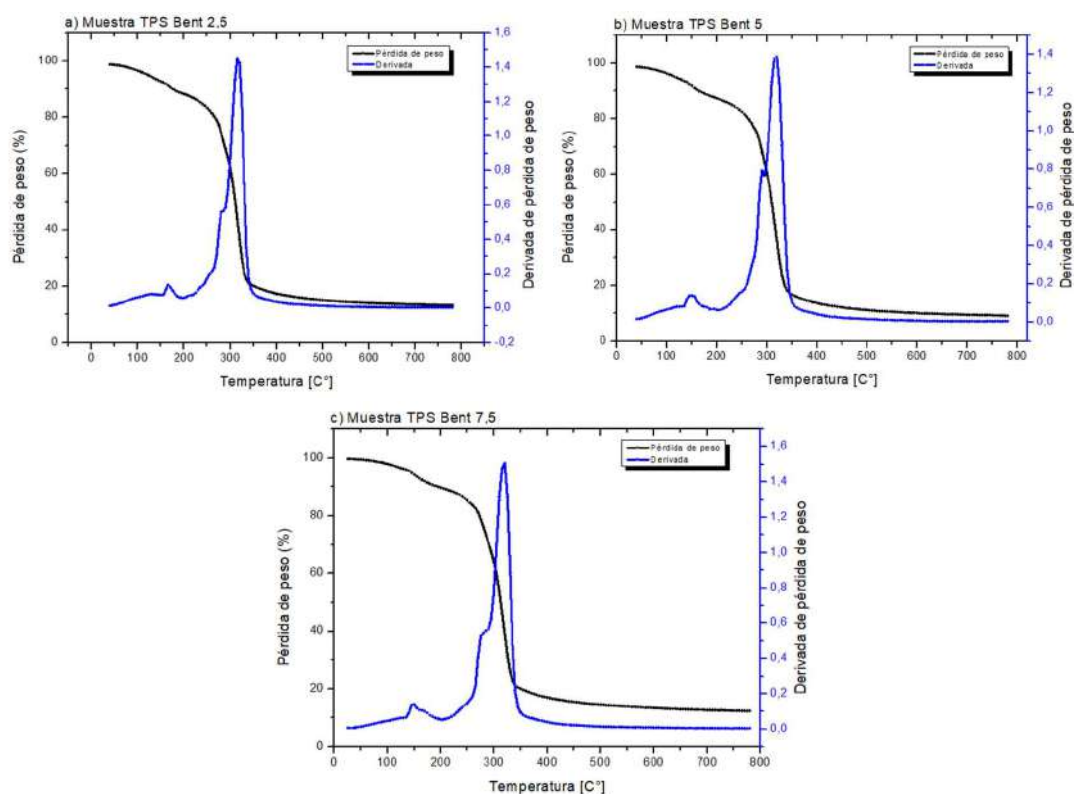


Figura 25: Curvas de ensayos termogravimétricos para las muestras de a) TPS Bent 2,5 ; b) TPS Bent 5 ; c) TPS Bent 7,5.

En los TGA realizados sobre las muestras de TPS Bent, se observó que la fracción inorgánica correspondiente al refuerzo no presenta una etapa clara de degradación térmica a lo largo del perfil de temperatura evaluado, que alcanza hasta los 800 °C. Esta ausencia de degradación se explica por la naturaleza mineral y térmicamente estable de la Bent, la cual está compuesta principalmente por montmorillonita, una arcilla con estructura laminar y alta capacidad de intercambio catiónico [113]. En estos materiales, los únicos eventos térmicos observables son la pérdida de H₂O adsorbida físicamente en la superficie y en las inter láminas del mineral, fenómeno que ocurre típicamente por debajo de los 200 °C, como se observó en los ensayos realizados a la muestra de Bent individual. Esta pérdida de masa, que suele representar entre un 5% y 10% del peso total del material, no corresponde a una descomposición química sino a un proceso físico de evaporación de H₂O [44]. A partir de los 200 °C y hasta temperaturas superiores a los 600 °C, la Bent se mantiene estable, sin evidencia de deshixilación significativa o degradación

estructural, lo cual se traduce en una alta masa residual al final del ensayo [114]. Este comportamiento contrasta con el de los componentes orgánicos de la matriz (AN y GL), los cuales sí presentan etapas claras de degradación, asociadas a la ruptura de enlaces glucosídicos en el almidón y la evaporación o degradación del plastificante [42].

En la Tabla 9 se observan las T_i , T_m y T_f correspondientes a los ensayos de TGA de las muestras reforzadas con Bent. Estos parámetros corresponden al rango de temperaturas donde ocurre la mayor parte de la degradación del material compuesto y comprende las etapas 2 y 3 de lo mencionado para el TPS ya que estas se encuentran muy próximas entre sí y sería muy difícil discernir un inicio y fin de cada una. En dicha tabla, se puede observar una tendencia clara donde el aumento de porcentaje de Bent trae aparejado una suba en la T_m . En este caso también se ve un retraso del inicio de T_i con respecto a la muestra de TPS puro. Estos resultados indican que la adición de Bent mejora la resistencia térmica del TPS, lo cual es consistente con estudios previos en los que la incorporación de nanopartículas de arcilla incrementó la estabilidad térmica de biopolímeros [44][115]. También se observa en una suba en todas las muestras en cuanto a la masa remanente presentada en la Tabla 8 con respecto a la encontrada para el TPS puro, lo cual es coherente con lo explicado en la descripción de las propiedades térmicas relativas a la bentonita como se explica en la Sección 4.4.1.2.

Tabla 9: T_i , T_m y T_f para muestras de TPS Bent

Muestra	T_i (C°)	T_m (C°)	T_f (C°)	Masa remanente [%]
TPS Bent 2,5	232	314	354	13,24
TPS Bent 5	231	319	354	9,17
TPS Bent 7,5	233	320	351	12,38

4.4.2.3. Perfil termogravimétrico de las muestras TPS Q

La presencia de Q en la matriz de TPS a diferentes porcentajes (Figura 26) produjo la aparición de perfiles termogravimétricos complejos y diferentes entre sí. Mientras que el TPS Q 5 presenta características similares a la matriz sin refuerzos, la muestra con 2,5% de refuerzo posee un pico a mayores temperaturas de las esperadas y la formulación TPS Q 7,5 muestra un doble pico en la zona de mayor degradación térmica.

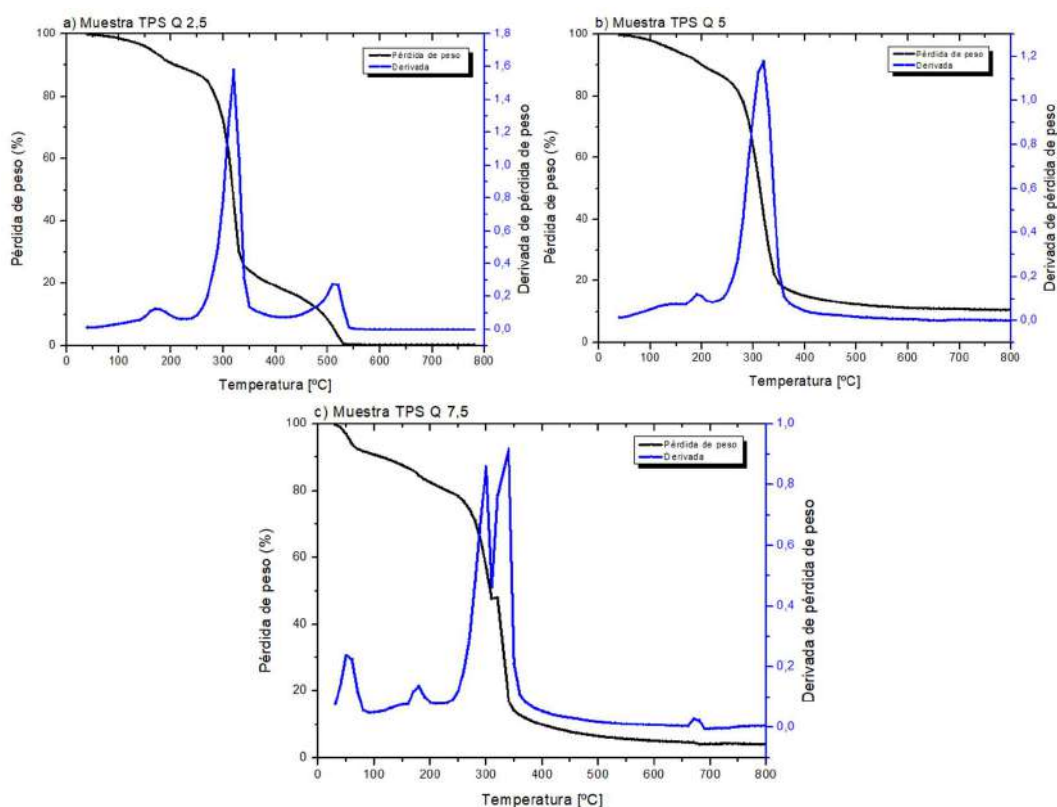


Figura 26: Curvas de ensayos termogravimétricos para las muestras de a) TPS Q 2,5 ; b) TPS Q 5 ; c) TPS Q 7,5.

El análisis térmico de las muestras TPS Q, revela una evolución progresiva del comportamiento térmico en función del contenido de refuerzo. En todas las muestras se observa una primera pérdida de masa significativa por debajo de los 180 °C, asociada principalmente a la evaporación del H₂O físicamente adsorbida y retenida en la matriz [105]. Esta etapa también incluye la pérdida parcial de GL que puede comenzar a volatilizarse desde los 150 °C en mezclas con almidón [42]. El Q, al ser un polisacárido altamente hidrofílico, también puede incrementar el CH retenida, especialmente en las muestras con mayor porcentaje del refuerzo [83].

A partir de los 280 °C, se inicia la segunda etapa crítica de degradación térmica, donde tanto el TPS como el Q comienzan a descomponerse. El Q, de acuerdo con los resultados encontrados y la literatura, presenta una ventana de descomposición entre 280 y 320 °C, debido a la ruptura de enlaces glucosídicos y reacciones de desacetilación. [27] Por otro lado, el TPS sufre degradación térmica entre 290 °C y 330 °C, dominada por la división de cadenas de almidón y liberación de compuestos volátiles como H₂O, CO y aldehídos [48][112].

Al comparar las curvas DTGA, se observa que, con el aumento del contenido de Q de 2,5% a 7,5%, la T_m tiende a estabilizarse o incluso desplazarse levemente hacia valores más altos (Tabla 9), lo que indica una mejora en la estabilidad térmica. Este efecto puede atribuirse a las interacciones intermoleculares entre los grupos amino y OH del Q con los grupos OH del almidón, formando una red más densa que dificulta la movilización térmica de las cadenas poliméricas [47]. Además, la reducción de la intensidad del pico DTGA a mayor concentración de Q sugiere una menor velocidad de degradación. Estos resultados se condicen con los encontrados por Tomé et al. [34], donde para formulaciones de TPS Q con 2,5%, 5% y 7,5% de refuerzo, las temperaturas encontradas de máxima degradación térmica fueron 330 °C, 331 °C y 338 °C, mostrando la misma tendencia y valores similares a los presentes en la Tabla 9. Como se resaltó previamente, los valores obtenidos en la Tabla 9 representan la etapa de mayor pérdida de masa total que comprende las etapas 2 y 3 que fueron explicadas para la matriz de TPS pura.

En la formulación TPS Q 2,5 se observa un evento en la curva DTGA centrado aproximadamente en 500 °C. Este pico adicional puede atribuirse a procesos secundarios de carbonización del residuo orgánico, en especial de fracciones estructuralmente más estables del Q o de productos intermedios formados durante la primera etapa de degradación [66]. Según Kumar et al. [78], ciertas modificaciones estructurales del Q, así como su interacción con otros componentes de la matriz, pueden dar lugar a residuos carbonosos que continúan descomponiéndose a temperaturas más elevadas, como se observa en la Figura 26 a), siendo dicho evento de descomposición, no observado en otro ensayo, el que justifica la baja cantidad de masa remanente encontrada al finalizar el ensayo. La baja intensidad del pico sugiere que este fenómeno no es predominante, pero sí indica la presencia de fracciones menos volátiles o reticuladas dentro del sistema.

En el caso de TPS Q 7,5 se identifica un fenómeno térmico aún más complejo, evidenciado por la aparición de un doble pico en la región de los 250–350 °C. Esta duplicación del evento principal podría estar relacionada con un solapamiento entre la degradación térmica de distintas poblaciones de Q, que debido a su alta concentración presentan diferentes entornos químicos y grados de interacción con el almidón. Como señalan otros autores [109][88], la presencia de múltiples dominios estructurales en Q parcialmente desacetilados puede generar múltiples temperaturas de descomposición asociadas a regiones acetiladas y no acetiladas, así como a variaciones en la cristalinidad o reticulación del biopolímero. En la Sección 4.8.2. correspondiente a las muestras tratadas con Q, se observa un sistema complejo con una mayor cantidad de aglomeraciones que pueden haber afectado la estabilidad térmica del material compuesto, bajando la cantidad de material remanente esperado (Tabla 10). Resultados similares fueron presentados

por Tome et al. (2012) [34] donde las muestras de TPS con un 7,5% de Q reportaron una menor cantidad de material remanente que el TPS sin aditivos a causa de una baja en la compatibilidad.

Tabla 10: T_i , T_m y T_f para muestras de TPS Q

Muestra	T_i (C°)	T_m (C°)	T_f (C°)	Masa remanente [%]
TPS Q 2,5	251	319	348	0,34
TPS Q 5	246	320	369	10,57
TPS Q 7,5	237	339	366	4,11

4.4.2.4. Perfil termogravimétrico de las muestras TPS MCC

Las curvas termogravimétricas correspondientes a las formulaciones TPS MCC (Figura 27) revelan un comportamiento térmico influenciado por la incorporación progresiva del refuerzo celulósico. Al igual que en el TPS sin reforzar, se observa una primera pérdida de masa entre los 50 °C y 120 °C, atribuida a la evaporación del H₂O adsorbida [111]. No obstante, las diferencias más significativas se manifiestan en la principal etapa térmica, que corresponde a la degradación del polisacárido, donde la adición de MCC altera tanto el perfil como las temperaturas de degradación.

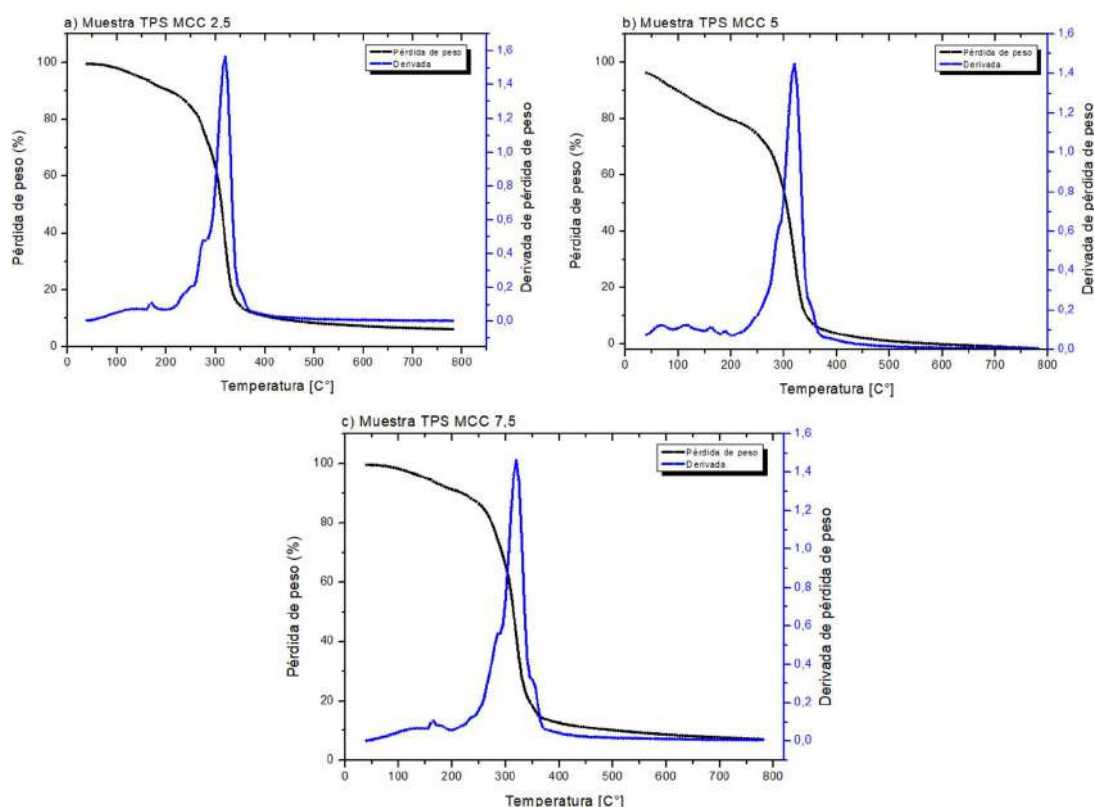


Figura 27: Curvas de ensayos termogravimétricos para las muestras de a) TPS MCC 2,5 ; b) TPS MCC 5 ; c) TPS MCC 7,5.

En todas las formulaciones, la curva DTGA muestra un pico principal entre 319 °C y 321 °C, correspondiente a la degradación térmica del TPS, pero se evidencian además picos secundarios más tenues en el rango de 350–365 °C, cuya intensidad aumenta con el contenido de MCC. Estos eventos adicionales se atribuyen a la descomposición específica de la MCC que según Abdullah et al. [116] se manifiesta típicamente alrededor de 335–361 °C en materiales compuestos. La presencia de estos picos secundarios sugiere que la MCC no solo se incorpora físicamente al sistema, sino que mantiene su integridad estructural durante el procesado, participando como fase térmicamente diferenciada dentro del compuesto. Además, la posición del segundo pico en las muestras resulta levemente superior a la temperatura de degradación de la MCC sola (329 °C), lo que podría vincularse a un efecto protector de la matriz que retrasa su descomposición [116].

En la Tabla 11 se observan las T_i , T_m y T_f correspondientes a los ensayos de TGA de las muestras reforzadas con MCC. Es importante aclarar como ya se lo hizo anteriormente, que estos parámetros corresponden a la etapa principal de

degradación, donde ocurre la mayor pérdida de masa del sistema en el rango de temperaturas analizado. Como ya se dijo, esta comprende las etapas 2 y 3 de la pérdida de peso del TPS que se encuentran solapadas. En esta tabla se observa un corrimiento en la T_f producto de lo explicado en el párrafo anterior con respecto a la participación del refuerzo de MCC [116].

En cuanto a la masa remanente encontrada, los valores de TPS MCC 2,5 y TPS MCC 7,5 se alinean a los reportado por otros autores [102] [103], dónde la cantidad de material al finalizar el ensayo era similar a la encontrada para el TPS puro. En cuanto al valor encontrado para el compuesto con un 5% de MCC, este podría ser un valor en el ensayo, o podría tener que ver con la mayor presencia de lignina en el refuerzo, la cual se degrada paulatinamente entre los 300 y 500 °C, obteniéndose en estos casos una mayor cantidad de masa residual a causa de una diferencia en la composición de la celulosa utilizada. [102]

Tabla 11: T_i , T_m y T_f para muestras de TPS MCC.

Muestra	T_i (C°)	T_m (C°)	T_f (C°)	Masa remanente [%]
TPS MCC 2,5	219	320	376	6,25
TPS MCC 5	223	321	375	0,3
TPS MCC 7,5	213	319	371	7,11

4.4.2.5. Perfil termogravimétrico de las muestras TPS BentQ

En la Figura 28 se observan los perfiles termogravimétricos obtenidos para las formulaciones TPS BentQ 2,5, TPS BentQ 5 y TPS BentQ 7,5.

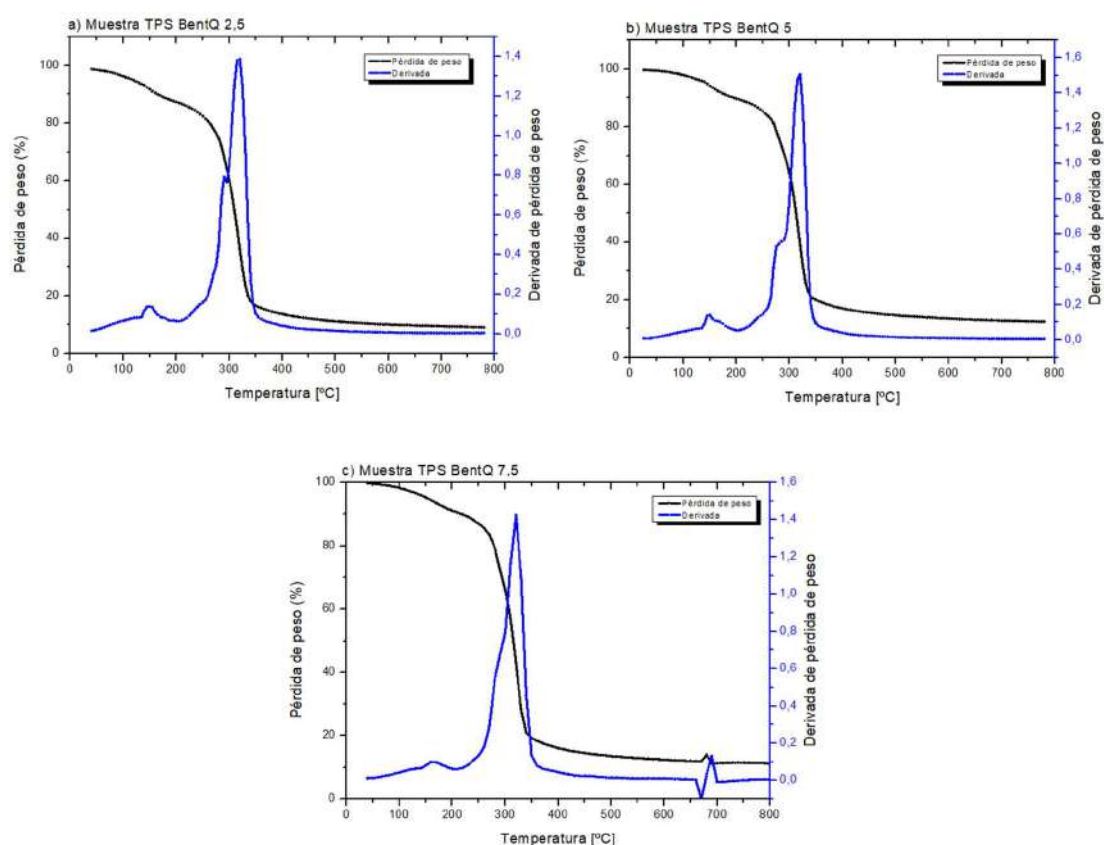


Figura 28: Curvas de ensayos termogravimétricos para las muestras de a) TPS BentQ 2,5 ; b) TPS BentQ 5 ; c) TPS BentQ 7,5.

En los ensayos TGA realizados sobre las muestras TPS BentQ, se observa una curva térmica compuesta que refleja el comportamiento combinado de una fase inorgánica estable (Bent) y una fase orgánica biodegradable (Q), además de la matriz polimérica. En la primera etapa del análisis térmico (aproximadamente hasta los 200 °C), se detecta una pérdida de masa inicial atribuida principalmente a la eliminación del H₂O físicamente adsorbida en la Bent, la evaporación parcial del GL y la humedad del TPS y Q, ya que ambos compuestos presentan afinidad por el H₂O y contribuyen al CH del sistema [24][27][78]. A partir de los 200 °C se inician procesos de descomposición térmica de los componentes orgánicos: en primer lugar, el Q, que comienza a degradarse térmicamente entre 250 °C y 320 °C (se observan pequeños cambios de pendiente principalmente en la DTGA) mediante la ruptura de enlaces y reacciones de desacetilación, generando una pérdida de masa progresiva. [27] Esta etapa puede superponerse con la degradación térmica del almidón, que típicamente ocurre entre los 280 °C y 350 °C [105]. Sin embargo, la presencia de Bent en el sistema actúa como barrera térmica y puede generar una ligera mejora en la estabilidad térmica general del material, retardando la aparición de la T_i como se observa en la Tabla 12 [24][27]. Por encima de los 400 °C, la masa

remanente corresponde mayoritariamente a la fracción inorgánica del sistema, la Bent, que permanece estable, sin evidencia de descomposición estructural, lo cual resulta en una masa residual considerablemente elevada como se observa en la Tabla 12 [42]. El perfil térmico del TPS BentQ, por tanto, presenta características intermedias entre un sistema puramente orgánico (como el TPS Q) y uno con refuerzo inorgánico no modificado (como el TPS Bent).

Es interesante resaltar el hecho de que como se observa en la Tabla 12, la cual presenta los parámetros de T_i , T_m y T_f para las muestras de TPS BentQ correspondiente como en el resto de los casos a las etapas 2 y 3 de la degradación del TPS, la T_m posee el mismo valor para las tres formulaciones y presenta una baja de 1 C° con respecto a la matriz de TPS pura. Como explican Chiou et al. (2007) [117], en la mayoría de los casos la adición de una carga inorgánica, como las arcillas, genera un incremento en la estabilidad térmica del material compuesto; pero también puede suceder que la adición de éstas no afecte su estabilidad térmica o incluso que la disminuya. Este fenómeno está estrechamente relacionado con el grado de dispersión de la arcilla en la matriz; los materiales que contienen arcillas exfoliadas presentan una mayor estabilidad térmica en comparación con los materiales que contienen arcillas intercaladas [24]. Por lo tanto, los resultados de TGA podrían sugerir que la dispersión de BentQ en TPS no fue lo suficientemente buena, lo cual se condice con lo que se observa en la Sección 4.8. correspondiente al análisis SEM.

Tabla 11: T_i , T_m y T_f para muestras de TPS BentQ.

Muestra	T_i (C°)	T_m (C°)	T_f (C°)	Masa remanente [%]
TPS BentQ 2,5	237	319	354	9,17
TPS BentQ 5	243	319	354	12,38
TPS BentQ 7,5	244	319	358	11,26

4.4.2.6. Conclusion de los ensayos de TGA a los materiales compuestos

Los perfiles termogravimétricos obtenidos para las formulaciones compuestas revelaron que, si bien la T_m se mantuvo relativamente constante en la mayoría de las muestras respecto al TPS puro, las modificaciones en los perfiles DTGA y en los

residuos finales reflejan el impacto específico de cada refuerzo. En particular, las formulaciones con Bent y BentQ mostraron una mayor masa residual al finalizar el ensayo, confirmando la estabilidad térmica de la fase inorgánica. Por otro lado, los sistemas TPS reforzados con Q y MCC evidenciaron eventos adicionales de degradación, indicando la participación activa de estas fases orgánicas en la descomposición térmica. En conjunto, los resultados sugieren que, si bien en este estudio la adición de estos refuerzos no mejora sustancialmente la estabilidad térmica del sistema, sí modifica, hasta cierto punto, su comportamiento global y establece precedentes para trabajos futuros con mayor porcentaje de refuerzo.

4.5 Contenido de humedad (CH)

En la Figura 29 se observa los porcentajes de CH de cada muestra de material compuesto y la matriz de TPS.

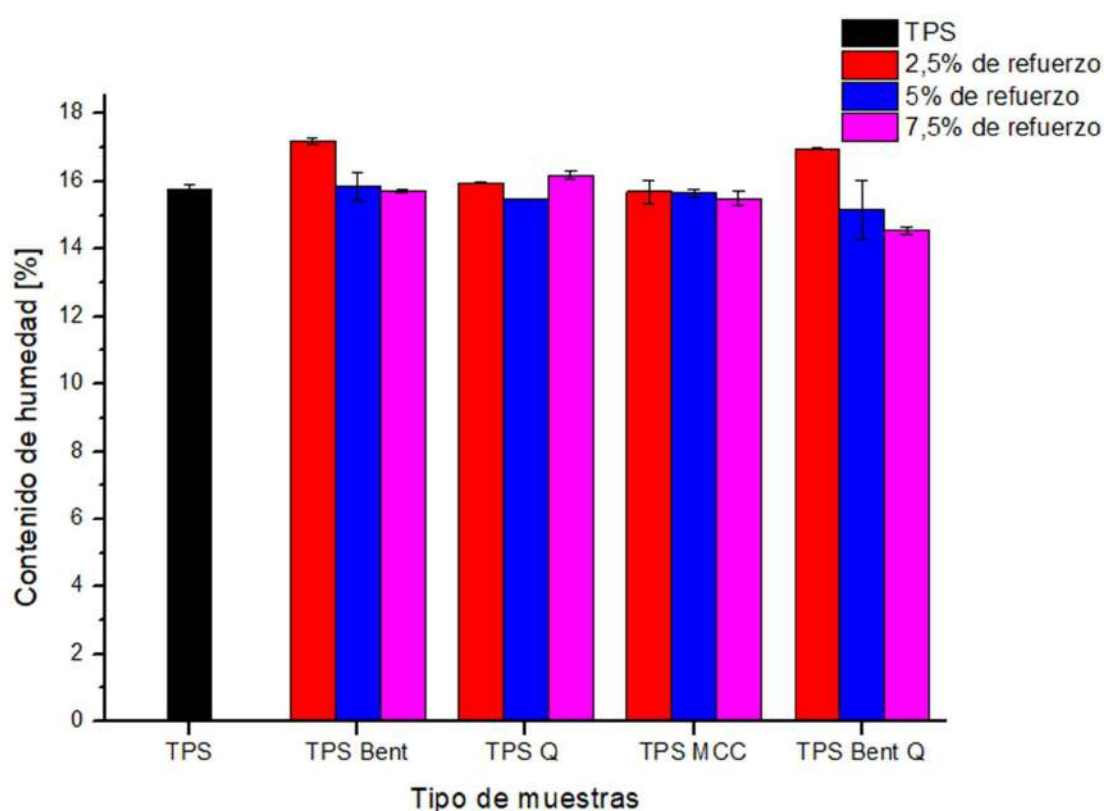


Figura 29: CH según formulación

Al analizar el gráfico de CH de las distintas formulaciones de TPS, se observa que la incorporación de diferentes refuerzos influye en la capacidad de absorción de H_2O de las muestras. Como era esperable, el TPS puro presenta aproximadamente un

15% de humedad, lo cual es consistente con la alta higroscopicidad del almidón debido a la abundancia de grupos hidroxilo en su estructura, que facilitan la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de H_2O [39].

En cuanto al TPS Bent, se observa el CH más elevado entre todas las formulaciones (Figura 29), especialmente a concentraciones bajas de refuerzo (2,5%), lo que se relaciona con la capacidad de adsorción de H_2O de las arcillas [44]. A medida que se incrementa la proporción de Bent a 5% y 7,5%, el CH disminuye ligeramente, posiblemente debido a una tendencia a la aglomeración de las partículas, lo que reduce la superficie efectiva disponible para retener H_2O . De acuerdo con Yumang et al. [118], al aumentar la cantidad de Bent como un agente retenedor de H_2O , la capacidad de absorción primero aumenta y luego disminuye; esto se debe a que concentraciones superiores al 3 % generan una red polimérica más densa que limita el espacio disponible para almacenar H_2O .

Al adicionar Q (TPS Q), se observa un comportamiento no lineal (Figura 29): a 2,5% de refuerzo, el CH es ligeramente mayor que en el TPS puro, probablemente debido a que el Q aporta grupos amino e hidroxilo adicionales capaces de captar H_2O [67]. Sin embargo, con 5% de refuerzo se observa una reducción, lo cual puede explicarse por la formación de una red más compacta y homogénea debido a interacciones entre los grupos funcionales del AN y el Q, dificultando la difusión de humedad [119]. A 7,5% de refuerzo, el CH vuelve a aumentar, lo que puede atribuirse a una sobresaturación de Q que ya no se integra eficientemente a la matriz y podría retener H_2O libre en regiones menos densas, como se ha reportado en otros estudios donde un exceso de biopolímero genera una estructura menos uniforme y más permeable [120].

Por otro lado, las muestras TPS BentQ muestran un CH intermedio entre TPS Bent y TPS Q (Figura 29), pero con una tendencia decreciente más marcada con el aumento del porcentaje de refuerzo. En particular, la formulación TPS BentQ 7,5 presentó el menor CH (14,56 %), superando tanto a las muestras con sólo Q (TPS Q 7,5: 16,2 %) como a las que contenían únicamente Bent (TPS Bent 7,5: 15,73 %), lo que sugiere un efecto sinérgico entre ambos componentes. Esta tendencia coincide con lo reportado por Ghani y colaboradores [50], quienes observaron que, al aumentar la proporción de montmorillonita modificada con Q, los films obtenidos exhibían una menor AH, atribuida a la formación de una red más densa y menos permeable al H_2O , derivada de las interacciones entre los grupos funcionales del Q y la superficie de la arcilla. Esta sinergia entre el componente orgánico e inorgánico parece optimizar el comportamiento higroscópico del sistema, disminuyendo el %CH en 7,73%, en el caso de TPS BentQ 7,5 respecto a la muestra de TPS puro.

Finalmente, las muestras de TPS MCC mantienen un CH relativamente estable entre sus diferentes concentraciones, con valores comparables o incluso ligeramente inferiores al TPS puro (Figura 29). Esta tendencia a la baja, aunque moderada, puede explicarse por la presencia de enlaces de hidrógeno adicionales formados entre los grupos hidroxilo del almidón y los de la MCC. De acuerdo con Jeenchan et al. [121], la incorporación de MCC a películas de almidón de mandioca reduce la disponibilidad de grupos -OH libres, disminuyendo así la interacción con moléculas de H₂O. Esto se traduce en una menor AH por parte del sistema, ya que la capacidad de retención hídrica se ve limitada por estas nuevas interacciones intermoleculares [121]. Por lo tanto, aun cuando la magnitud del descenso no sea tan marcada, los resultados obtenidos se alinean con lo reportado en la literatura para sistemas similares [122].

4.6. Solubilidad (S)

En la Figura 30 se ve los valores obtenidos para la S de las formulaciones de los materiales compuestos analizados, además de la matriz de TPS pura.

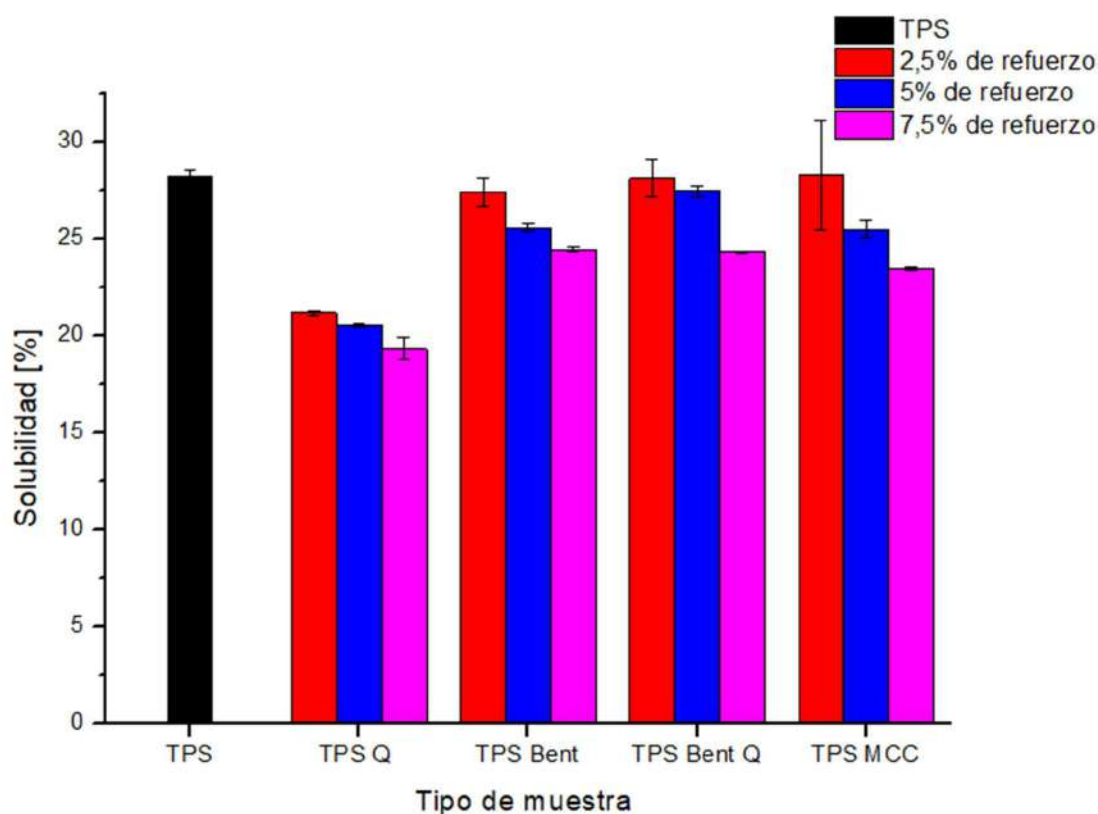


Figura 30: S según formulación

El TPS sin refuerzo presenta la mayor S entre todas las formulaciones analizadas, con un 28,2 %, lo cual es consistente con su naturaleza hidrofílica [33]. Esta elevada S se atribuye a la presencia abundante de grupos hidroxilo en las cadenas de amilosa y amilopectina, que pueden establecer enlaces de hidrógeno con moléculas de H₂O, facilitando su disolución [22]. Además, la estructura amorfa inducida por el proceso de gelatinización y plastificación con GL reduce la cristalinidad nativa del almidón [30], como se observó en la Sección 4.3., aumentando aún más su susceptibilidad a la solubilización. También se ha reportado que el GL, al actuar como plastificante, incrementa la movilidad de las cadenas poliméricas y la afinidad por el H₂O del sistema, favoreciendo la absorción del solvente [123]. Este comportamiento se explica por la elevada cantidad de grupos hidroxilo presentes en la molécula de GL, los cuales interactúan fuertemente con las moléculas de H₂O, como señalan Pang et al. [124], quienes observaron que el contenido de GL influye directamente sobre la absorción hídrica de películas de TPS. Esto está relacionado con modificaciones estructurales en la red del almidón, que podrían volverse menos densas, sumado al carácter hidrofílico del GL, el cual favorece la adsorción y desorción de moléculas de H₂O. [33] Esta combinación de factores explica por qué el TPS puro es más soluble en comparación con los sistemas reforzados.

4.6.1. Análisis de muestras TPS Q

El TPS Q presenta una marcada mejora en su comportamiento frente al H₂O, evidenciada por una notable disminución en la S respecto al TPS puro. En particular, se observaron reducciones del 24,82 % para TPS Q 2,5, 26,95 % para TPS Q 5 y 31,35 % para TPS Q 7,5 con respecto a la muestra de TPS. Este comportamiento puede atribuirse principalmente a las interacciones intermoleculares que se establecen entre los grupos amino del Q y los grupos hidroxilo del AN (vistas en la Sección 4.2), lo cual favorece la formación de una red polimérica más densa y cohesionada. Según Xu et al. [99] el entrecruzamiento causado por la mezcla térmica transformó la mezcla hidrofílica–hidrofílica en una más hidrofóbica, lo que resultó en un sistema con menor S en H₂O. Esta estructura restringe la difusión de H₂O dentro del material, dificultando su disolución. Además, el Q posee propiedades filmogénicas y cierta resistencia a medios acuosos, lo que refuerza el efecto de barrera del compuesto final [66]. En el estudio de Dang y Yoksan [125], donde se desarrollaron películas de TPS con Q, se observó una reducción significativa en la S de H₂O y una mejora en la resistencia a la humedad, lo que respalda la hipótesis de una estructura menos permeable generada por la incorporación del biopolímero.

También es importante resaltar la tendencia a la baja en la S a medida que se aumenta el porcentaje de Q en la muestra. Según Bourtoom y Chinnan [66], al

aumentar el contenido de Q en películas a base de almidón, se produce una disminución en la S debido a la formación de interacciones por puente de hidrógeno entre las cadenas de AN y las de Q, lo cual reduce la disponibilidad de grupos polares libres que puedan interactuar con el H₂O.

4.6.2. Análisis de muestras TPS Bent

Las muestras con TPS Bent presentan una disminución progresiva en su S con el aumento del porcentaje de refuerzo, lo que puede atribuirse principalmente a la naturaleza insoluble de la Bent [126], que contribuye a la formación de una estructura menos accesible al H₂O dentro de la matriz polimérica. A medida que se incrementa la cantidad de Bent, esta puede actuar como una barrera física que restringe el paso del H₂O al interior del material, limitando así la disolución de las cadenas de almidón. Este fenómeno ha sido descrito por Wang et al. [39] al estudiar nanocompuestos de TPS con montmorillonita, donde observaron que la presencia del refuerzo mineral reduce la S del almidón debido a la mejora en la cohesión estructural del material y la menor movilidad de las cadenas poliméricas. Además, las interacciones fisicoquímicas entre los grupos hidroxilos del almidón y las superficies de la Bent, como se vieron en la Sección 4.2. correspondiente a los ensayos de FT-IR, pueden generar una red más densa y estable, disminuyendo la cantidad de regiones amorfas susceptibles de solubilización [118].

4.6.3. Análisis de muestras TPS BentQ

En el caso de los materiales TPS BentQ, se observa una disminución progresiva en la S a medida que aumenta la concentración del refuerzo, con valores similares a los obtenidos para las muestras reforzadas únicamente con Bent. Esta tendencia sugiere la formación de una estructura más densa y menos accesible al H₂O, lo que limita la disolución del material en medios acuosos. Este efecto puede atribuirse a la disminución de la hidrofiliidad global del sistema, producto de la incorporación de la Bent recubierta con Q, que actúa simultáneamente como barrera física y agente de entrecruzamiento por medio de enlaces de hidrógeno con la matriz de almidón (Sección 4.2) [66][127].

Ghani et al. [50] reportaron que la adición conjunta de Q y montmorillonita a películas de AN mejora su estabilidad frente al H₂O en comparación con el TPS puro, debido a las interacciones intermoleculares entre Q y AN, que dificultan la penetración de las moléculas de H₂O. Además, al incrementar el contenido de arcilla, se observó una disminución general en la S de H₂O, atribuida a la formación de enlaces de hidrógeno entre el almidón y la montmorillonita sódica, que actúan como puntos de entrecruzamiento físico. La presencia de esta fase inorgánica

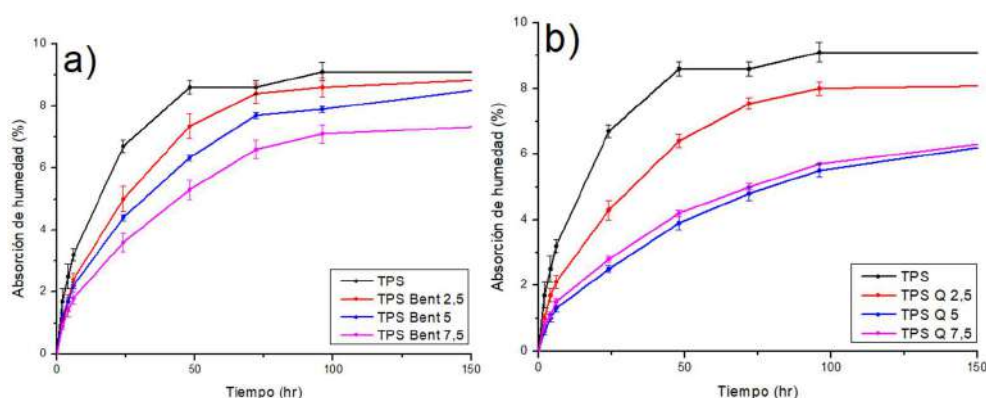
también introduce caminos tortuosos en la estructura del material, los cuales dificultan la difusión del H_2O a través de la matriz [50]. Este comportamiento se refleja en las formulaciones TPS BentQ del presente trabajo, donde la combinación de refuerzos permite reducir la S global del sistema.

4.6.4. Análisis de muestras TPS MCC

La incorporación de MCC en matrices de TPS tiende a reducir su S en H_2O , efecto atribuido principalmente a la naturaleza semicristalina, poco hidrosoluble y estructuralmente densa de la MCC [14]. Chen y coautores [33] reportaron que la adición de MCC a TPS mediante procesos de extrusión y prensado en caliente no solo mejora la compatibilidad entre fases, sino que también reduce significativamente la S del material final. La estructura cristalina presenta una S significativamente menor en H_2O [128]. Siendo MCC un refuerzo que presentó una cristalinidad mayor al 60% en la Sección 4.3., es esperable que a medida que aumente su porcentaje, la S del sistema global disminuya como se ve en la Figura 30.

4.7. Absorción de humedad (AH)

A partir de los ensayos de AH al 60% y 90% se obtuvieron las Figuras 31 y 32. Es importante aclarar que los ensayos se realizaron a 216 hr, sin embargo, se consideró pertinente analizar los resultados obtenidos a 150 hr para evitar fenómenos asociados a disolución y/o degradación de la matriz.



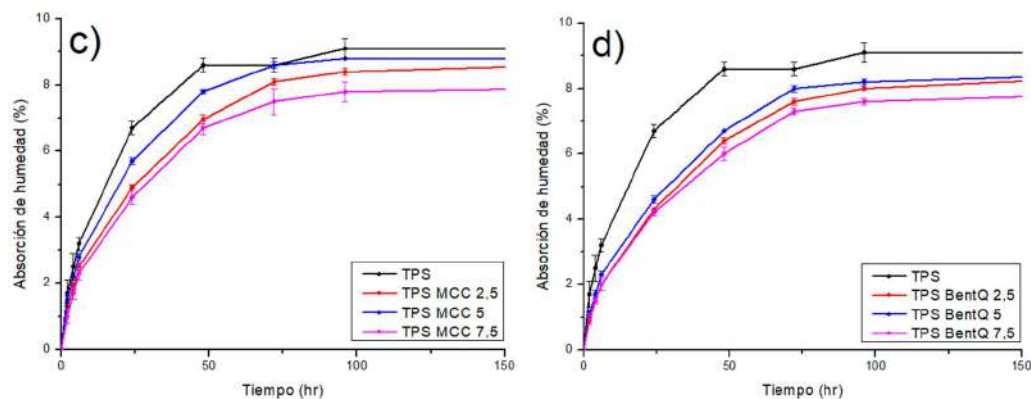


Figura 31: Gráficos de AH para ensayo de 60% de humedad ambiente, a) TPS Bent / b) TPS Q / c) TPS MCC / d) TPS BentQ

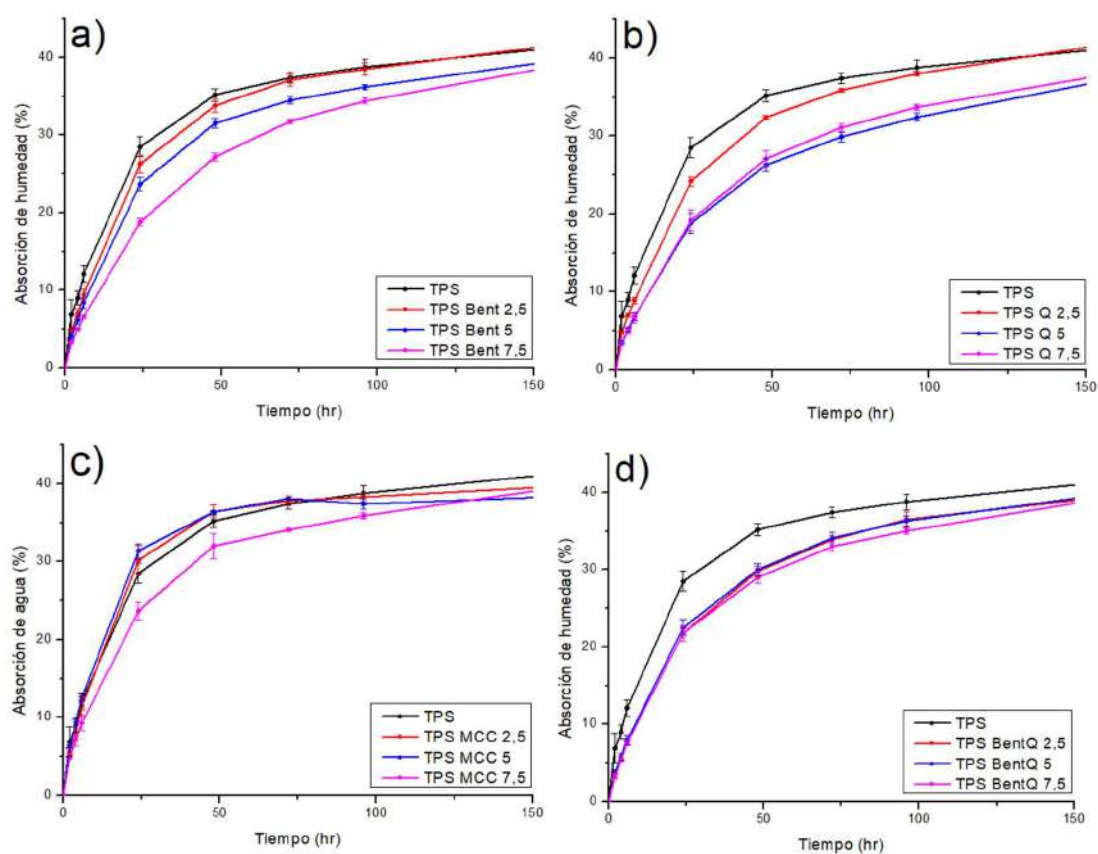


Figura 32: Gráficos de AH para ensayo de 90% de humedad ambiente, a) TPS Bent / b) TPS Q / c) TPS MCC / d) TPS BentQ

4.7.1. Análisis de muestra de TPS

El TPS sin refuerzo muestra el mayor grado de absorción al vapor de H_2O en comparación con los materiales compuestos, comportamiento consistente con su

naturaleza hidrofílica. Como se detalló anteriormente, el TPS, al estar compuesto principalmente por amilosa y amilopectina, contiene una gran cantidad de grupos hidroxilo libres (-OH) capaces de formar enlaces de hidrógeno con moléculas de H_2O , lo que favorece la AH desde el entorno [30]. Este fenómeno se ve potenciado por la presencia de GL como plastificante, que modifica la red estructural del almidón, facilitando la difusión de moléculas de H_2O [123]. Sin embargo, este efecto no es lineal con respecto al contenido de GL. Bertuzzi et al. [129] reportaron que a bajos contenidos de GL (hasta aproximadamente un 10–12 %), puede observarse una leve disminución en la AH, debido a que el GL compite con el H_2O por los sitios activos de la matriz, reduciendo la cantidad de grupos disponibles para la fijación de H_2O . No obstante, al superar dicho umbral, la AH se incrementa nuevamente debido al carácter hidrofílico del GL y a la flexibilización de la red polimérica [129].

Tal como explican diferentes autores [130-132], la incorporación de refuerzos o modificaciones químicas en la matriz del almidón permite reducir la absorción de H_2O debido a dos efectos principales: la disminución de la cantidad de grupos hidroxilo disponibles para formar enlaces por puentes de hidrógeno con el H_2O , y la formación de una estructura más densa y compacta que dificulta la difusión del solvente dentro del material. Oakley et al. [130] señala que la sustitución de grupos -OH o el entrecruzamiento entre cadenas de almidón reduce el coeficiente de difusión y, en consecuencia, la absorción de H_2O del TPS. En la misma línea, Gáspár et al. (2005) [131] destacan que los aditivos que actúan como refuerzos o compatibilizantes generan barreras físicas y modifican la estructura interna del polímero, disminuyendo su afinidad por el H_2O . Por su parte, Funke y coautores [132] también observaron que materiales biodegradables basados en almidón sin modificaciones presentan mayor sensibilidad al H_2O en comparación con sus versiones compuestas o reforzadas. Esta evidencia respalda los resultados obtenidos en este trabajo, donde el TPS sin refuerzo mostró una mayor AH en comparación con las formulaciones compuestas, en las que la incorporación de refuerzos contribuyó a limitar el ingreso y la difusión de H_2O .

4.7.2. Análisis de muestras de TPS Bent

En los gráficos 31 a) y 32 a) de AH para las muestras de TPS con Bent, tanto a 60% como a 90% de HR, se observa que la AH disminuye a medida que aumenta el contenido de refuerzo. Esta tendencia indica que la incorporación de Bent mejora la estabilidad del material frente a condiciones higroscópicas, siendo más evidente en formulaciones con 7,5 % de refuerzo. Este comportamiento se explica en gran parte por la estructura superficial de la Bent, que, debido a su naturaleza laminar y su gran área específica, actúa como una barrera física superficial que dificulta la

interacción directa con las moléculas de H_2O [57]. La interacción física entre las capas de Bent y las cadenas de almidón limita la disponibilidad de grupos hidroxilo ($-OH$) libres para interactuar con el H_2O , lo cual contribuye a reducir la AH. Esto concuerda con lo informado en bibliografía [50], que se observa una menor captación de H_2O en películas de almidón reforzadas con arcilla, especialmente en sistemas con mayor proporción del refuerzo. Igualmente, teniendo en cuenta los resultados presentados en las secciones correspondientes a DRX y FTIR donde no se vio una integración óptima en la matriz polimérica de la arcilla, sería esperable que en caso de obtener una buena dispersión y compatibilidad entre el refuerzo y el TPS, la AH disminuya aún más que lo que se vio en las Figuras 31 a) y 32 a) [133].

Por otra parte, en condiciones de humedad relativa mayor (90 % HR), las diferencias entre formulaciones tienden a reducirse, y las curvas de absorción convergen a valores similares. Este fenómeno fue observado también por Mansour et al. [134], quienes destacaron que a medida que la HR aumenta, el efecto del refuerzo arcilloso sobre la absorción se vuelve menos determinante, predominando la influencia del ambiente externo sobre la capacidad higroscópica de la matriz.

4.7.3. Análisis de muestras de TPS Q

Las muestras de TPS Q presentaron el menor valor promedio de AH entre todos los materiales analizados, principalmente en el caso de 60% HR. Según la literatura encontrada [47], el Q tiende a formar enlaces de hidrógeno con las cadenas de almidón, lo cual limita la disponibilidad de grupos hidroxilo libres para interactuar con el H_2O . Esta interacción molecular entre la matriz y el refuerzo genera una red polimérica más cohesionada, reduciendo así los caminos disponibles para la absorción de la humedad en la superficie. [47] Estos resultados coinciden con los encontrados por Akter et al. [119], quienes realizaron ensayos a humedad ambiente encontrando una diferencia mayor al 50% después de solo 30 minutos. Lo cual coincide con lo visto en este trabajo, donde la absorción es especialmente menor en los inicios del ensayo, llegando a la conclusión que, en este caso, el refuerzo polimérico retarda la absorción de la humedad ambiente.

En condiciones de alta humedad relativa (90 % HR), se observó que las diferencias iniciales en la AH entre las formulaciones TPS Q con distinto contenido de refuerzo tienden a reducirse con el tiempo, alcanzando valores similares hacia el final del ensayo (Figura 32 b). Este comportamiento puede atribuirse a la naturaleza altamente hidrofílica del sistema TPS Q, que, aun en presencia de concentraciones crecientes de Q, mantiene grupos polares capaces de interactuar con moléculas de

H₂O. Según lo reportado por Ghani y colaboradores (2015) [50], las películas de TPS presentan una fuerte tendencia a absorber H₂O debido a la presencia de grupos funcionales hidrofílicos, y si bien esta absorción disminuye con el incremento del contenido de Q, no se elimina por completo. Esto explicaría por qué, a elevada humedad relativa, la presión de vapor del entorno domina el proceso de absorción, provocando un equilibrio de humedad en todas las formulaciones evaluadas.

4.7.2. Análisis de muestras de TPS MCC

Los materiales de TPS reforzados con MCC muestran una AH menor que el TPS puro, debido principalmente a la naturaleza estructural y química de la MCC. Esta posee una elevada cristalinidad (Tabla 5), lo cual reduce la cantidad de grupos hidroxilo libres disponibles para interactuar con el H₂O, a diferencia del TPS, que tiene una estructura más amorfa y altamente hidrofílica [14]. La presencia de MCC también contribuye a crear una red polimérica más compacta, que aumenta la tortuosidad del camino que debe recorrer el vapor de H₂O para atravesar el material, dificultando así la difusión de humedad. Chen et al. [33], presenta como hipótesis que esto se debe a la similitud en la estructura química entre el TPS y la MCC, debido a que ambos están formados por moléculas de glucosa y existe la posibilidad de que se formen interacciones por enlaces de hidrógeno entre ellos.

Esta tendencia puede observarse claramente en las Figuras 31 c y 32 c, donde las formulaciones TPS MCC (2.5, 5 y 7.5) exhiben una curva de AH inferior respecto al TPS puro. Además, al incrementar la concentración de refuerzo, se observa una disminución progresiva en la absorción, lo cual refuerza la hipótesis de que la MCC actúa como agente barrera frente a la penetración de H₂O. Este comportamiento ha sido documentado también por otros autores [132], quienes destacaron que los materiales compuestos con MCC presentaban una resistencia superior al paso del vapor de H₂O gracias a su estructura más rígida y menos permeable.

Los resultados de DRX obtenidos para estas formulaciones evidencian un índice de cristalinidad mayor al típico de un TPS sin refuerzo. Este aumento en la cristalinidad correlaciona con la disminución en la capacidad de absorción de H₂O, ya que las regiones cristalinas son menos accesibles a la penetración del solvente [128]. Este vínculo entre cristalinidad y comportamiento higroscópico ha sido ampliamente reconocido en la literatura. Por ejemplo, Dufresne y Vignon [135] demostraron que la incorporación de estructuras celulósicas en matrices amiláceas genera una reorganización más densa, mejorando las propiedades de barrera y reduciendo la AH.

4.7.5. Análisis de muestras de TPS BentQ

Finalmente, el material TPS con BentQ presenta una AH que supera tanto a la Bent como al Q por separado. En el trabajo publicado por Ghani et al. [50], se obtuvieron resultados positivos al mezclar el TPS con Bent compatibilizada con Q, incluso mejores resultados que la matriz modificada por los refuerzos por separado. El estudio sugiere que esto es gracias a la buena dispersión conseguida del BentQ en el TPS [50]. Es lógico pensar que al no haber obtenido una buena dispersión ni integración del refuerzo en este trabajo [Sección 4.3. y 4.8.], esto conlleva tener resultados distintos a los reportados por los investigadores.

4.8. Análisis SEM

Para corroborar la presencia de los refuerzos en la matriz y, analizar la dispersión de estos en la matriz polimérica, se realizaron ensayos SEM para cada tipo de materia prima y formulaciones desarrolladas. Es importante aclarar que para la medida de dimensiones se utilizó el programa ImageJ, dónde en el Apéndice 2 se explica el proceso de medición con el software utilizado. Además, en algunas imágenes se observan flechas de color celeste que señalan partículas de refuerzo, aglomerados y/o discontinuidades que son expuestas en esta sección.

4.8.1. Análisis de materia prima Bent y formulaciones de TPS Bent

En la Figura 33 se observa la imagen SEM obtenida para la muestra de Bent. Las formulaciones de TPS Bent se encuentran en la Figura 34.

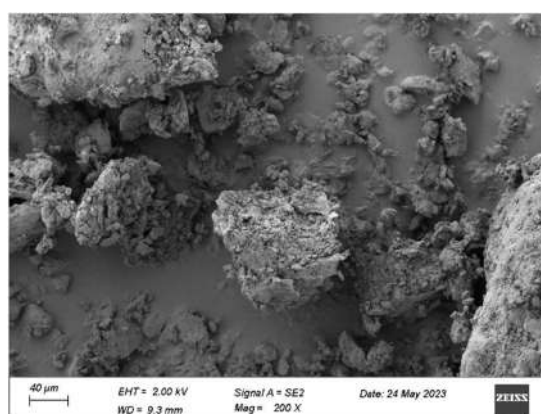
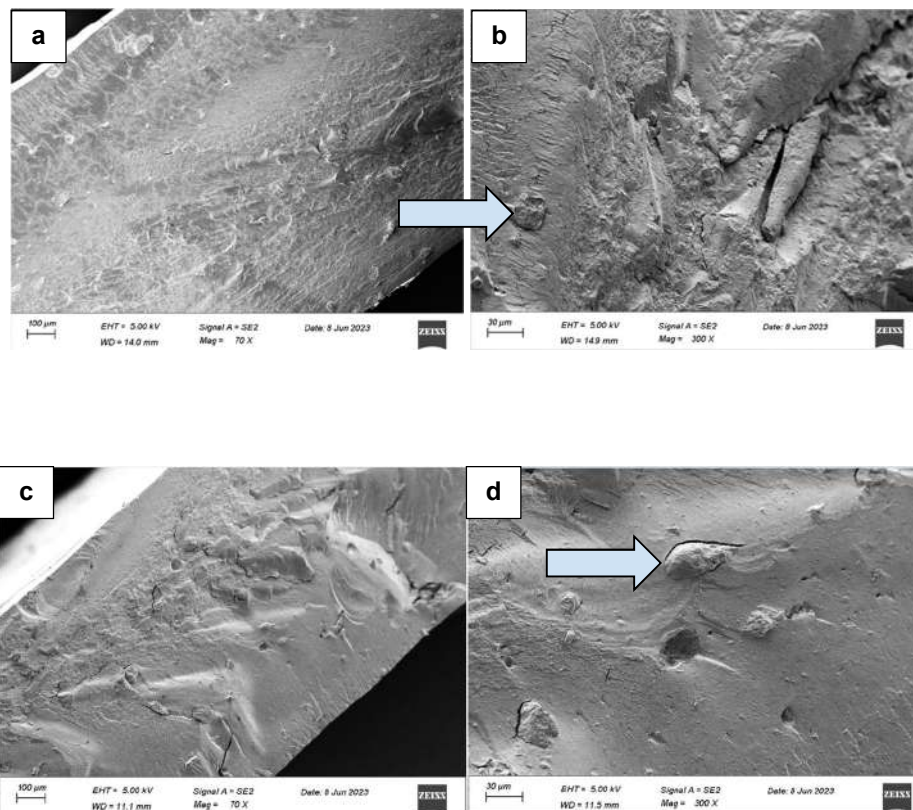


Figura 33: Materia prima Bent vista desde el SEM

En la micrografía SEM correspondiente a la Bent como materia prima (200x), se observa una morfología altamente agregada, con partículas de formas irregulares y

superficies rugosas, pero sin evidencias claras de estructuras laminares bien definidas. Las partículas parecen formar cúmulos densos, lo cual es característico de bentonita. Las superficies de las partículas presentan poros, intersticios y cavidades. Dichas características morfológicas, típicas de las arcillas naturales, son las responsables de la alta capacidad de hinchamiento que poseen estos materiales [136]. Los tamaños calculados con Image J van desde valores menores a $20\text{ }\mu\text{m}$ hasta dimensiones mucho mayores a los $120\text{ }\mu\text{m}$. Estos tamaños coinciden con lo reportado por Zhang et al. [137].



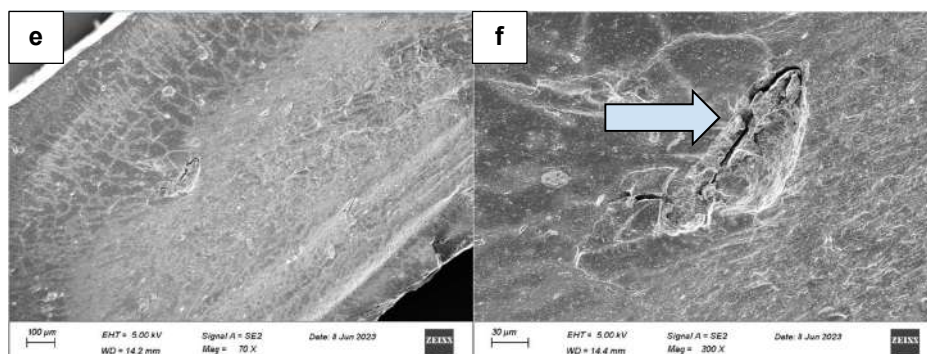


Figura 34: Micrografías correspondiente a (orden descendiente): a. TPS Bent 2,5 70X / b. TPS Bent 2,5 200X / c. TPS Bent 5 70X / d. TPS Bent 5 300X / e. TPS Bent 7,5 70X / f. TPS Bent 7,5 300X

En las micrografías correspondientes a las muestras TPS con distintos contenidos de Bent, se evidencia una evolución morfológica con el aumento de la carga. A bajos aumentos (70x), las muestras presentan superficies relativamente homogéneas, continuas, aunque con cierta rugosidad que incrementa con la concentración de refuerzo. A mayores aumentos (300x), se identifican cúmulos de partículas, especialmente notorios en las formulaciones de mayor concentración de refuerzos (5% y 7,5%, donde pueden observarse regiones con aglomerados mal distribuidos y ciertas discontinuidades superficiales (Figura 34 b y 34 c). En la muestra TPS Bent 5, por ejemplo, se distingue una partícula incrustada de mayor tamaño que no se encuentra completamente integrada a la matriz, lo que indicaría una dispersión no óptima. Como se fue mencionando a lo largo de todo el trabajo final, las propiedades finales encontradas en los diversos ensayos realizados en estas muestras, están relacionados con la inadecuada integración que se puede observar en las imágenes SEM. Específicamente en los ensayos mecánicos, los aglomerados funcionan como puntos de ruptura y esto tiene consecuencias en los valores de E , ε y σ . Se observan aglomerados, desprendimientos, inicios de fisuras, mala dispersión y un sistema por sobre todo heterogéneo. Esto coincide con lo que fue observado por Magalhães et al. (2009) [93], donde las muestras preparadas a partir de TPS y montmorillonita presentaron aglomerados de gran tamaño y mala distribución.

4.8.2. Análisis de materia prima Q y formulaciones de TPS Q

En la imagen 35 y 36 se observan los ensayos SEM correspondientes al Q y las formulaciones basadas con Q.

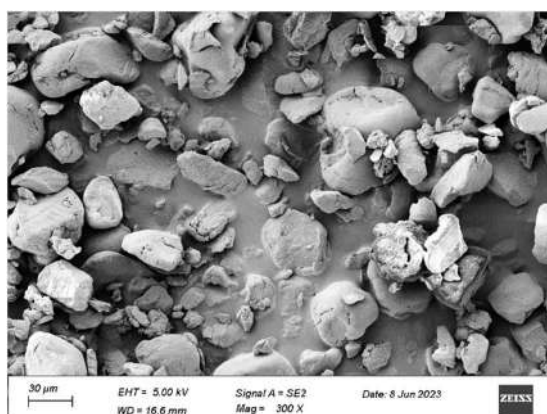
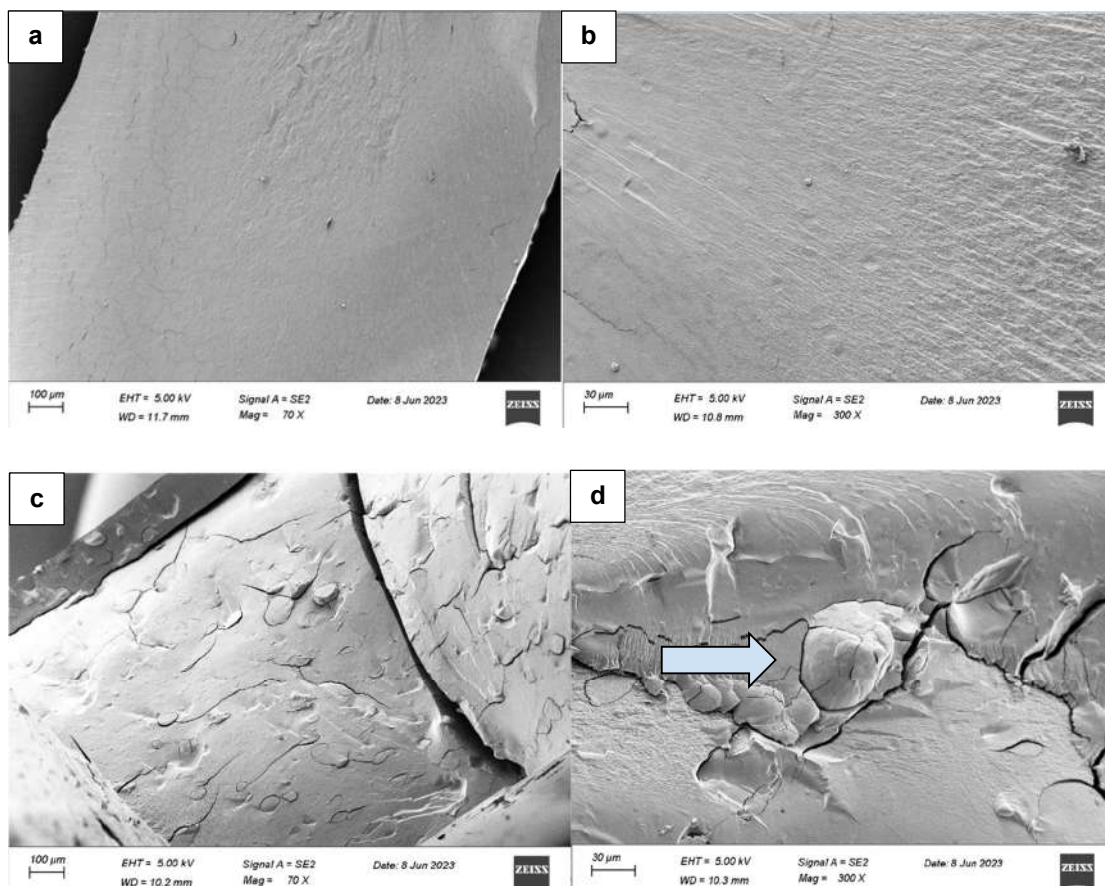


Figura 35: Materia prima Q vista desde el SEM

En la micrografía SEM del Q puro (Figura 35), se observan partículas de morfología irregular, con bordes definidos y aspecto granular, de tamaño aproximado entre 15 y 60 µm (calculado con Image J). Estas partículas presentan una superficie relativamente lisa y compacta, lo cual es consistente con su estructura semicristalina con cierta rigidez estructural y baja fluidez, factores que pueden afectar su dispersión en matrices poliméricas.



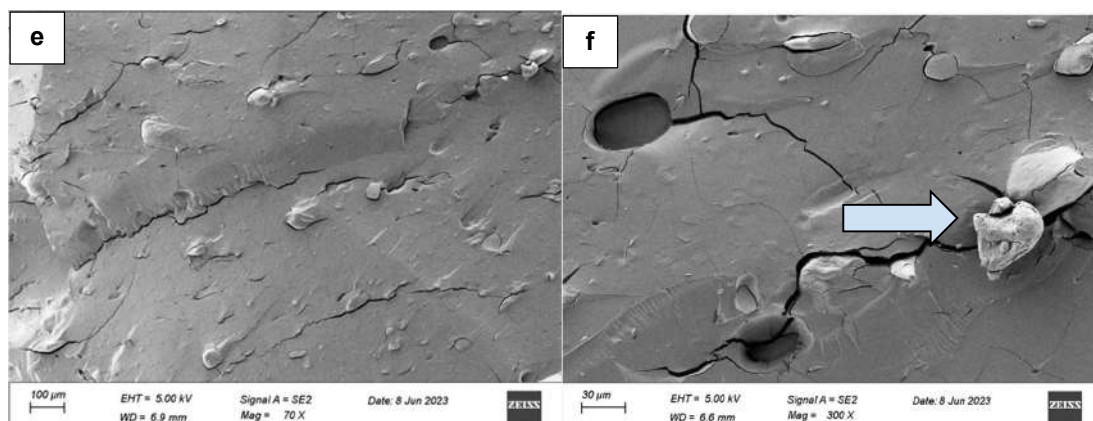


Figura 36: Micrografías correspondiente a (orden descendente): a. TPS Q 2,5 70X / b. TPS Q 2,5 300X / c. TPS Q 5 70X / d. TPS Q 5 300X / e. TPS Q 7,5 70X / f. TPS Q 7,5 300X

Para la muestra con TPS Q al 2,5%, la superficie de la matriz se observa homogénea, con escasas partículas visibles a 70x y 300x. Esto sugiere una buena integración del Q a bajas concentraciones [138], posiblemente favorecida por interacciones de tipo puente de hidrógeno entre los grupos OH del almidón y los grupos amino del Q [34].

En el caso del TPS Q al 5%, se visualizan fisuras delgadas y cavidades (300x y 70x), que pueden deberse a tensiones internas generadas durante el secado o a una sobrecarga del refuerzo, afectando la cohesión de la matriz. Algunas partículas de Q se encuentran parcialmente embebidas, mientras que otras parecen estar mal adheridas, lo que sugiere un inicio de segregación de fases [38]. Igualmente, es importante destacar, que, a pesar de esto, los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos son sustancialmente mayores que los reportados para el TPS puro. Los resultados mecánicos encontrados para esta formulación son levemente menores que los reportados para el TPS Q 2,5, y este fenómeno podría estar explicado por la agregación de partículas en la matriz polimérica como se observa en la figura 36 c y d.

La muestra con TPS Q al 7,5% presenta una morfología claramente más defectuosa, con fisuras profundas y múltiples cavidades (70x y 300x), además de aglomerados visibles de Q mal dispersos (flecha en 300x). Este comportamiento se relaciona con una saturación del sistema, en la cual el exceso de Q a capacidad de interacción con la matriz, generando regiones frágiles y discontinuidades estructurales [34][38]. En la Sección 4.1. se puede ver un leve descenso de la tensión de rotura de esta muestra con respecto a las otras dos formulaciones con menor contenido de refuerzo, lo cual debería estar relacionado con lo explicado anteriormente. Además, la escasa fluidez del Q dificulta su integración homogénea,

favoreciendo la formación de dominios ricos en refuerzo mal adherido. Estas imágenes coinciden con las reportadas por Balla et al. [68], donde a mayor contenido de Q en la matriz se observan sistemas con mayor cantidad de discontinuidades y aglomerados.

4.8.3. Análisis de materia prima MCC y formulaciones de TPS MCC

En la Figura 37 se observa la imagen SEM observada para la MCC, y en la Figura 38 la correspondiente a sus formulaciones con TPS.

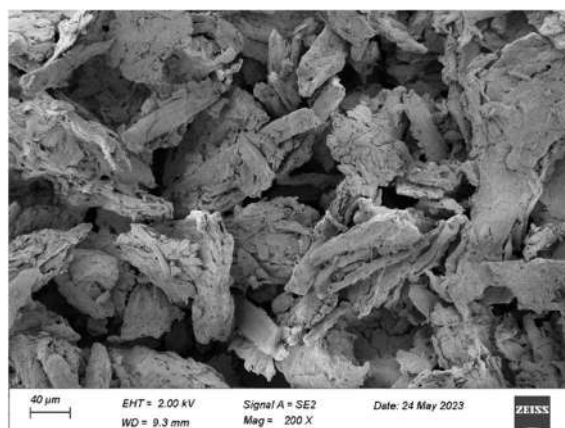
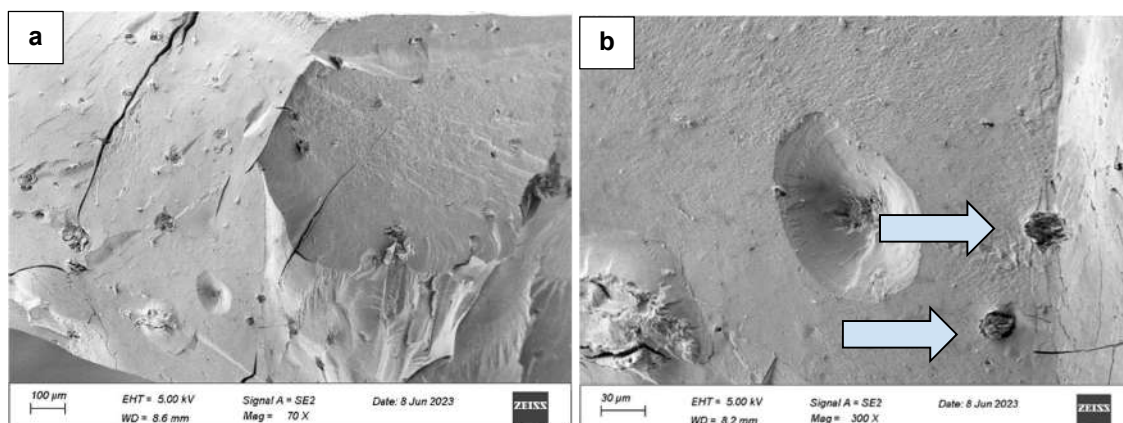
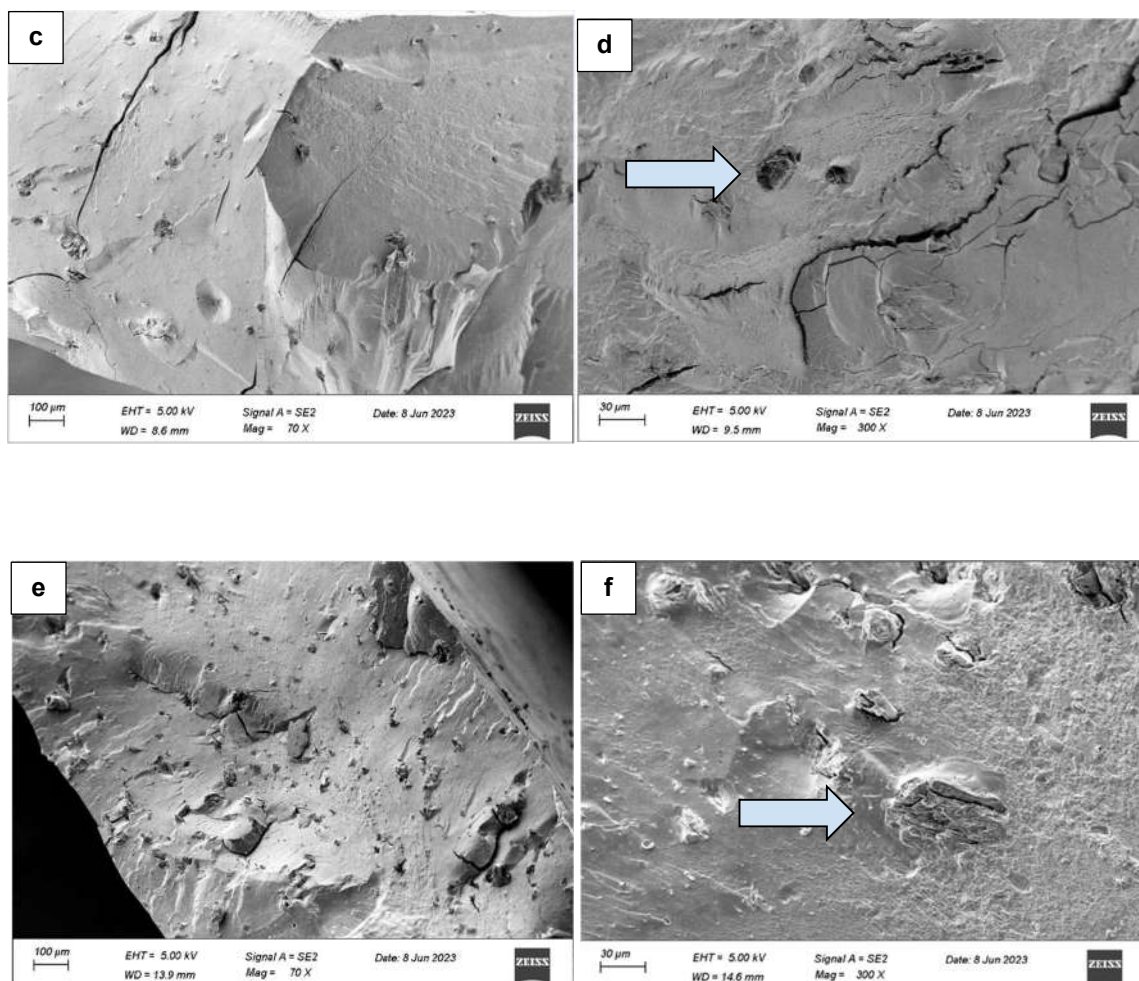


Figura 37: Materia prima MCC vista desde el SEM

En la micrografía SEM de la MCC pura, se observa una morfología fibrilar y fragmentada, compuesta por partículas alargadas, rígidas, de bordes irregulares y apariencia compacta [139]. Estas partículas presentan un tamaño estimado entre 60 y 100 µm de largo a partir del programa Image J, con diámetros variables. La superficie rugosa y la forma prismática indican un alto grado de cristalinidad (en la Sección 4.3. se obtuvo un valor mayor al 60%) y una escasa deformabilidad mecánica, aspectos típicos de este refuerzo [140].





Figuras 38: Micrografías correspondiente a (orden descendente): a. TPS MCC 2,5 70X / b. TPS MCC 2,5 300X / c. TPS MCC 5 70X / d. TPS MCC 5 300X / e. TPS MCC 7,5 70X / f. TPS MCC 7,5 300X

En las micrografías de los biocompuestos con TPS MCC al 2,5%, se evidencia una matriz relativamente continua, aunque con la presencia de MCC superficiales (ver flechas en 300x). Estas dos fibras de MCC en una matriz continua pueden estar asociadas a una dispersión parcial del refuerzo, generando potenciales puntos de concentración de esfuerzos [33], esto se ve claramente en la Sección 4.1. donde la tensión de rotura es baja, tanto para la muestra con 2,5% como para el resto de las formulaciones con MCC de refuerzo.

Para la muestra con 5% de MCC, en el aumento de 300x se observan claramente fibras embebidas parcialmente en la matriz polimérica, lo que indica una mejora en

la dispersión. Igualmente, la superficie se vuelve más rugosa e irregular y todavía se perciben discontinuidades, lo cual puede generar puntos de iniciación de fisuras. Esto sugiere una pobre compatibilidad entre la matriz polimérica y el refuerzo [33].

En el caso del TPS con 7,5% de MCC, la morfología se muestra más heterogénea. Con el aumento de la carga de MCC, se observan grandes aglomerados del refuerzo [33]. En la imagen a 300x se identifican múltiples partículas expuestas y agrupamientos de MCC mal distribuidos, que actúan como regiones de concentración de tensiones. Esto coincide con las imágenes SEM obtenidas por Chen et al. [139] donde las muestras con 7% de MCC en matriz de TPS presentaron aglomerados y un sistema muy heterogéneo con una mala dispersión del refuerzo. Este comportamiento se relaciona normalmente con la sobrecarga de refuerzo, que genera aglomeraciones y reduce la eficiencia de la transferencia de esfuerzos entre matriz y refuerzo, afectando negativamente la integridad estructural del material [139].

4.8.4. Análisis de materia prima BentQ y formulaciones de TPS BentQ

En la Figura 39 se observa la imagen SEM correspondiente a la BentQ. Mientras que en la Figura 40 se observan las correspondientes a las distintas formulaciones con matriz de TPS y refuerzo BentQ.

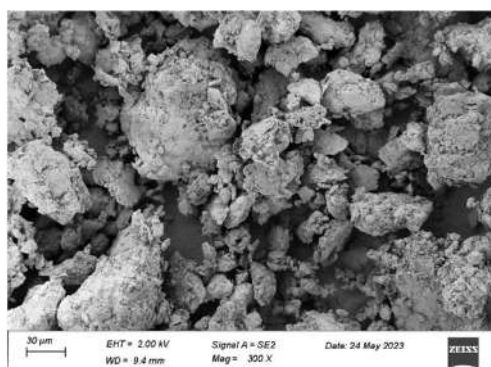


Figura 39: Materia prima BentQ vista desde el SEM

La imagen SEM de la BentQ en estado puro muestra una morfología bastante irregular y granular, compuesta por aglomerados de partículas de forma redondeada o subangulosa, con tamaños variables. No se aprecian con claridad partículas laminares definidas ni estructura en capas. Al observar la escala de 30 μm , se estima que el tamaño promedio de los aglomerados visibles oscila entre 15 y 100

μm (se midieron 15 aglomerados en diferentes direcciones a partir de Image J (Apéndice 2)), con algunos grupos superando incluso los 120 μm .

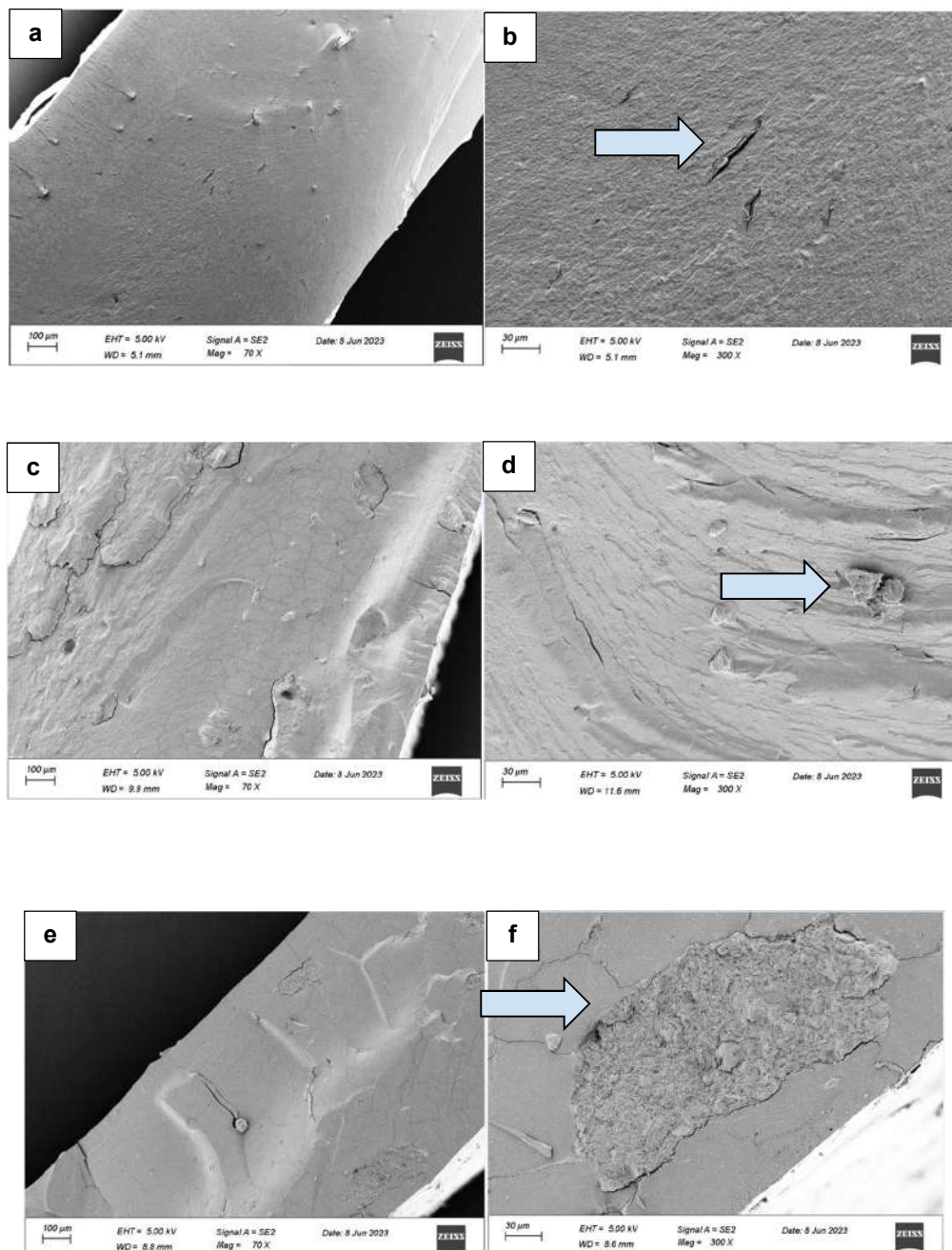


Figura 40: Micrográficas correspondiente a (orden descendiente): a. TPS BentQ 2,5 70X / b. TPS BentQ 2,5 300X / c. TPS BentQ 5 70X / d. TPS BentQ 5 300X / e. TPS BentQ 7,5 70X / f. TPS BentQ 7,5 300X

En las micrográficas correspondientes a las películas de TPS con BentQ al 2,5%, 5% y 7,5% (Figura 40), se observan diferencias notorias en la morfología de las superficies. A 70x de aumento, las secciones muestran superficies relativamente continuas con algunas microfracturas y zonas rugosas, las cuales se vuelven más pronunciadas a medida que se incrementa el contenido de BentQ. A 300x, la muestra con 2,5% de BentQ presenta una superficie bastante homogénea, con pequeñas irregularidades posiblemente asociadas a la presencia de arcilla dispersa. En la muestra con 5% de BentQ, se aprecian regiones más heterogéneas y microdominios mal distribuidos, lo cual puede indicar una menor eficiencia en la dispersión del refuerzo. Finalmente, en la muestra con 7,5%, se observa un aglomerado de gran tamaño, con una morfología que evidencia una distribución deficiente del refuerzo en la matriz polimérica. Este aglomerado se ve claramente en la Figura 40 f) y se encuentra señalizado con una flecha.

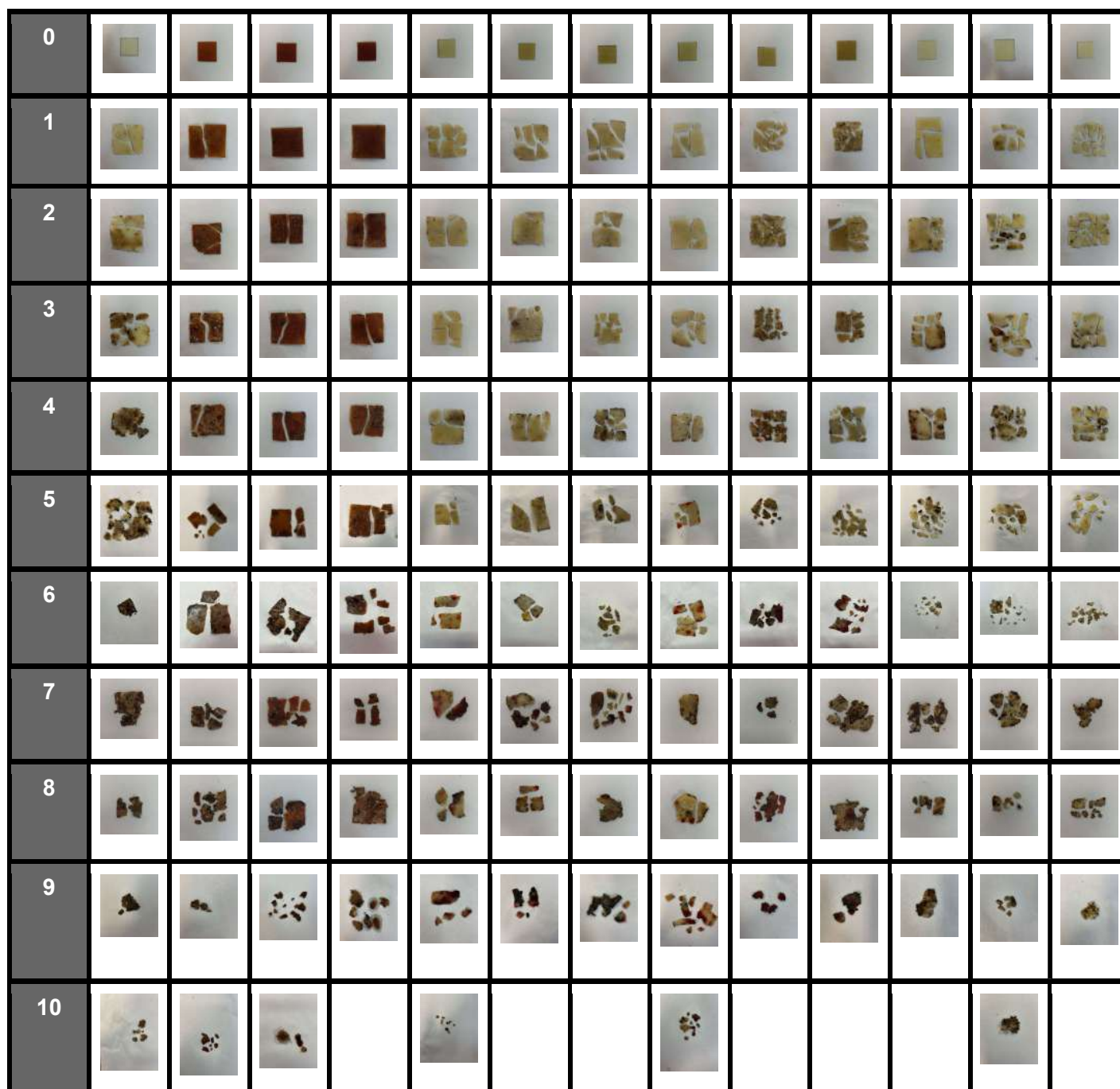
Estos resultados sugieren que a bajas concentraciones (2,5%), la BentQ se dispersa razonablemente bien en la matriz de TPS, mientras que a concentraciones más elevadas (5% y especialmente 7,5%), la tendencia a la aglomeración y mala dispersión del refuerzo aumenta, lo cual puede generar defectos estructurales y afectar negativamente la homogeneidad del material compuesto. Este comportamiento coincide con lo reportado por Aouada et al. [32], quienes señalan que la incorporación de arcillas modificadas puede mejorar la morfología solo hasta ciertos niveles, más allá de los cuales predominan los efectos negativos de la aglomeración. Esto podría explicar los valores levemente inferiores de ϵ y σ de las formulaciones con mayor cantidad de refuerzo frente a la que contiene un 2,5% únicamente.

4.9. Ensayo de biodegradabilidad

El ensayo de biodegradabilidad se llevó a cabo, a partir de lo detallado en la sección de procedimiento experimental, a lo largo de 10 extracciones de cada formulación por triplicado. Los resultados se aprecian de manera visual en la Tabla 13 y de forma gráfica en las figuras 41, 42, 43 y 44. En el Apéndice 3 se pueden observar los calendarios de extracción utilizados.

Tabla 13: Proceso de degradación de las muestras

Tiempo (semana)	TPS	TPS Q 2,5	TPS Q 5	TPS Q 7,5	TPS Bent 2,5	TPS Bent 5	TPS Bent 7,5	TPS Bent Q 2,5	TPS Bent Q 5	TPS Bent Q 7,5	TPS MCC 2,5	TPS MCC 5	TPS MCC 7,5
--------------------	-----	--------------	------------	--------------	--------------------	------------------	--------------------	----------------------	--------------------	----------------------	-------------------	-----------------	-------------------



Degradación del TPS puro

Durante el ensayo de biodegradación en suelo, las muestras de TPS presentaron un proceso progresivo de descomposición, caracterizado por alteraciones físicas y morfológicas que se intensificaron con el paso de las semanas. En la semana 0, el

material se mostró homogéneo, liso y ligeramente translúcido, mientras que al llegar a la semana 1 comenzó a observarse una pérdida de transparencia acompañada de un leve cambio de coloración. Este comportamiento inicial puede atribuirse a la migración del GL, plastificante altamente hidrofílico, lo que coincide con lo reportado por Torres et al. [141], quienes describen esta etapa como el inicio del proceso de degradación debido a la pérdida de aditivos móviles en contacto con la humedad del suelo.

A medida que avanzó el ensayo, entre la segunda y la cuarta semana, el TPS experimentó una degradación más pronunciada, lo cual se observa en las Figuras 41, 42, 43 y 44 donde los puntos negros (TPS puro) muestra una clara subida entre los días 14 y 30 principalmente. Se evidenció hinchamiento, fisuración superficial y un oscurecimiento más marcado. Estas modificaciones son indicativas de una fase de degradación activa, promovida por la absorción de H_2O y el desarrollo de actividad microbiológica sobre la matriz de almidón [141]. Según Merino et al. [142], este tipo de descomposición corresponde a una degradación enzimática mediada por microorganismos del suelo, que actúan sobre las cadenas glucosídicas del almidón, generando fragmentación del material. En este sentido, la etapa inicial de la biodegradación favoreció el desarrollo microbiano, lo que dio lugar a la siguiente fase de hidrólisis y a la consecuente pérdida de masa, tal como también lo señalan estos autores.

Finalmente, hacia la quinta semana, las películas de TPS mostraron una pérdida sustancial de integridad estructural, fragmentación y reducción visible de tamaño. Esta etapa puede asociarse a una biodegradación avanzada o completa (la cual se ve como una planicie en el caso de las Figuras 41, 42, 43 y 44), en la cual el polímero es transformado en compuestos más simples como dióxido de carbono, H_2O y biomasa [142]. Este resultado también fue observado por bibliografía [141] en películas de almidón de cultivos andinos, donde se alcanzaron pérdidas de masa significativas en períodos similares bajo condiciones naturales de suelo.

La evolución observada en las muestras de TPS a lo largo del ensayo reafirma su carácter biodegradable y su vulnerabilidad a la descomposición en medios biológicamente activos, lo cual lo posiciona como un material prometedor para aplicaciones agrícolas, aunque también expone su limitada estabilidad estructural en ambientes húmedos, especialmente cuando se lo compara con formulaciones reforzadas, que serán abordadas en el siguiente apartado.

Efecto del Q (TPS Q)

En las formulaciones que contienen Q como único refuerzo, se observa una degradación más lenta en comparación con el TPS puro, especialmente al aumentar la concentración del refuerzo. El gráfico de biodegradabilidad (Figura 41) muestra que durante las primeras etapas del ensayo (días 0–30), todas las muestras con Q presentan una cinética de degradación inicial más baja que la del TPS sin reforzar. Esta diferencia se hace más evidente en las formulaciones con 5 % y 7,5 % de Q, las cuales alcanzan menores porcentajes de pérdida de masa en ese periodo. Por ejemplo en el día 28, los porcentajes de pérdida de masa para estas dos últimas formulaciones de materiales compuestos, se redujeron aproximadamente un 48% con respecto al mismo dato, pero para el TPS puro.

Según lo informado por Othman et al. [100], esta ralentización inicial puede atribuirse a la formación de una red interna más densa en la matriz TPS Q, producto de las interacciones intermoleculares entre los grupos amino del Q y los grupos hidroxilo del almidón, como fue visto en la Sección 4.2. Estas interacciones generan reducen la movilidad de las cadenas poliméricas, dificultando así el acceso de los microorganismos y el H₂O al interior del material [100].

Durante la segunda fase del ensayo (aproximadamente entre los días 30 y 70 de la Figura 41), comienza una pérdida de masa más pronunciada. Esta etapa coincide con la fragmentación observable en las imágenes de la Tabla 13, aunque todavía de forma más leve que en TPS puro. La degradación se produce por la acción conjunta de la hidratación progresiva del material y la posterior activación microbiana. No obstante, a mayor contenido de Q, la película parece presentar una resistencia más prolongada a la fragmentación estructural, como se aprecia en el menor deterioro visual de las formulaciones TPS Q 5 y 7,5 en comparación con TPS Q 2,5. Especialmente, es fácil distinguir las diferencias de coloración entre las muestras, presentando un color rojizo por más tiempo las formulaciones con un mayor contenido de Q.

Finalmente, en la tercera etapa (días 70–105 de la Figura 41), todas las formulaciones alcanzan altos niveles de biodegradabilidad (96–100 %), aunque se mantienen diferencias en las velocidades de degradación. La formulación TPS Q 2,5 presenta una curva más cercana al TPS puro, mientras que las formulaciones con mayor contenido de Q alcanzan el mismo nivel de degradación pero con mayor retraso temporal.

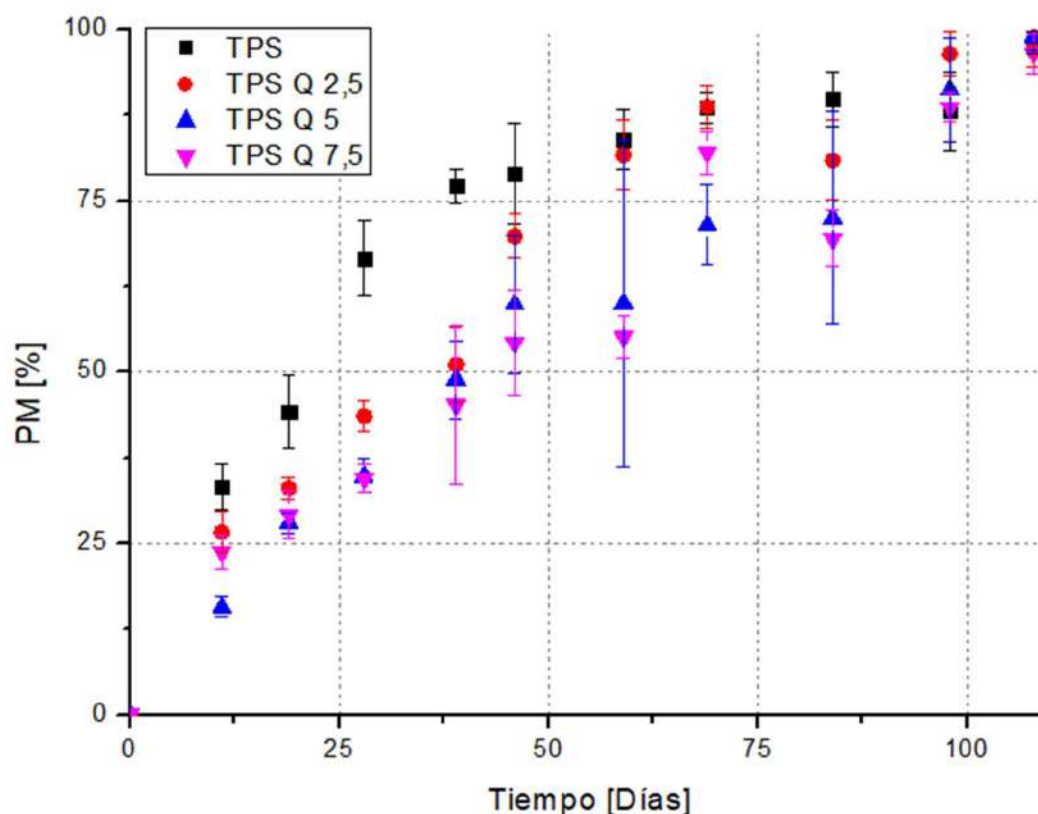


Figura 41: Comparación entre la velocidad de degradación biológica entre las formulaciones con Q y el TPS sin reforzar

Este comportamiento fue también reportado por literatura [100], en el que se expuso que la incorporación de mayores cantidades de Q genera un efecto de barrera física que reduce la penetración de H_2O y oxígeno, ralentizando la actividad microbiana. Además, una dispersión no homogénea del Q, como la observada en las imágenes SEM de la sección 4.8, puede provocar zonas poco accesibles para los microorganismos, reforzando la resistencia mecánica localizada del material.

Si bien todas las formulaciones con Q alcanzaron un grado de biodegradación elevado al finalizar el ensayo, el efecto barrera del Q sobre la humedad y la actividad enzimática generó una postergación en la pérdida de masa y en la descomposición visual respecto al TPS sin refuerzo [34]. Esta tendencia se mantuvo a lo largo de las 10 semanas evaluadas, lo que confirma que el Q, si bien biodegradable, actúa como un modulador de la cinética de degradación, especialmente a concentraciones crecientes.

Efecto de la Bent (TPS Bent)

La incorporación de Bent en la matriz de TPS afectó notablemente la cinética de degradación del material. En la Figura 42 se observa que, si bien todas las formulaciones alcanzan valores cercanos al 100% de biodegradabilidad al final del ensayo (día 108), los materiales con Bent presentan una cinética más lenta que el TPS puro, especialmente durante las primeras semanas.

Durante la primera etapa del proceso (semanas 0 a 2 de la Tabla 13), correspondiente a la fase inicial de hidrólisis y pérdida de plastificante[141], las muestras con Bent mostraron una tasa de degradación levemente inferior al TPS puro. Esto sugiere que la presencia de Bent pudo haber interferido en la difusión de H₂O al interior de la matriz, ralentizando así los procesos de lixiviación inicial del GL.

En la etapa intermedia (semanas 3 a 8 de la Tabla 13), que implica una degradación más estructural del material, se observó una diferencia más marcada entre las formulaciones. El TPS sin refuerzo alcanzó valores cercanos al 80% de degradación, mientras que las formulaciones con Bent 2.5, 5 y 7.5% presentaron retrasos en su cinética (reducciones del 31%, 17% y 14% respectivamente frente a la pérdida de masa de la muestra de TPS), lo cual podría estar relacionado con una barrera física que limita la actividad microbiana, tal como se ha reportado en estudios previos sobre almidón reforzado con arcillas no modificadas [143]. Además, las imágenes de la Tabla 13 muestran que en estas muestras la fragmentación del material es más lenta y la estructura externa se mantiene más tiempo sin grandes modificaciones visuales.

La última etapa (semanas 8 a 14 de la Tabla 13) mostró una aceleración de la biodegradación en todas las formulaciones, posiblemente favorecida por la acumulación de microorganismos y la fragmentación previa del material. Sin embargo, las curvas del gráfico indican que el TPS puro alcanzó la meseta de degradación total antes que las formulaciones con Bent, especialmente la muestra con 2.5%, que evidenció un retraso de casi dos semanas en alcanzar el 100%. Como explicó Merino et al. [142], la presencia de Bent puede generar una barrera a la penetración de H₂O y oxígeno, así como disminuir la movilidad de los segmentos poliméricos, afectando negativamente la accesibilidad enzimática.

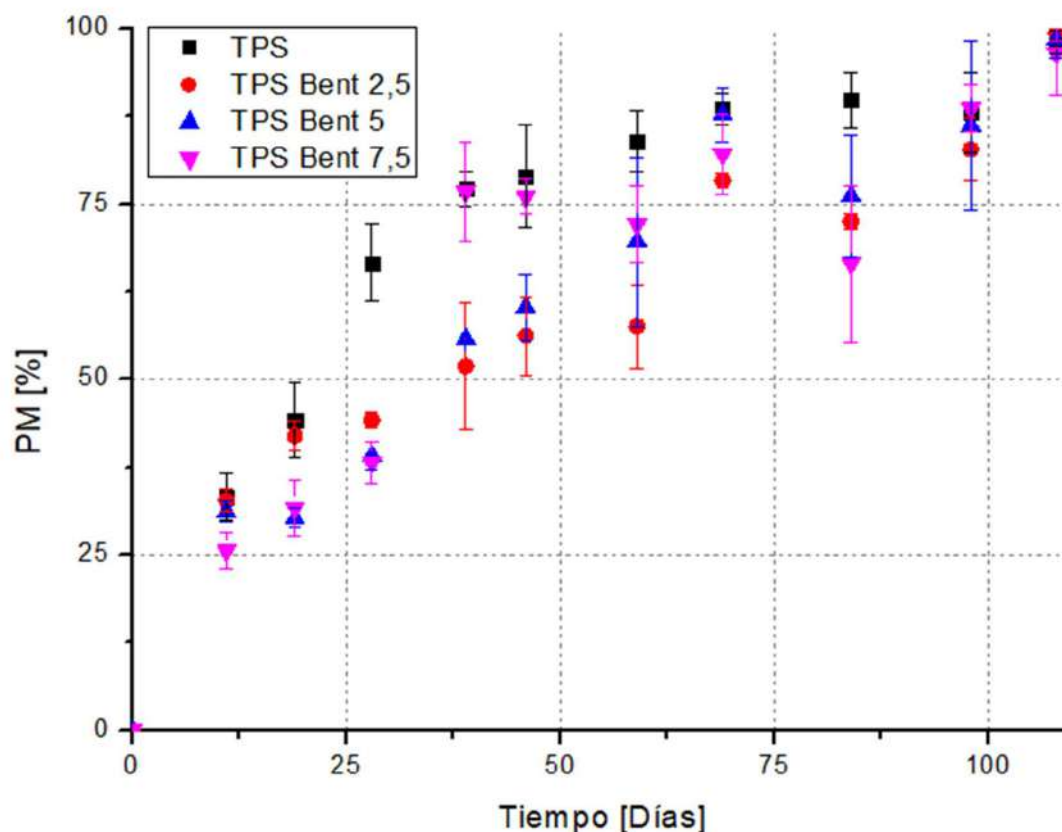


Figura 42: Comparación entre la velocidad de degradación biológica entre las formulaciones con Bent y el TPS sin reforzar

A pesar de este retraso, las muestras con Bent sí alcanzan finalmente una biodegradación completa, lo que indica que la presencia de arcilla no detiene el proceso, pero sí lo modula. En este sentido, puede plantearse que el agregado de Bent genera un sistema más resistente, pero no completamente inmune, al ataque microbiano [142].

Efecto de la BentQ (TPS BentQ)

En cuanto a las formulaciones que contienen BentQ (Figura 43 a), se observó una degradación más lenta en comparación con el TPS puro y con las muestras que incorporan únicamente Bent, al menos durante las etapas iniciales del ensayo. Tal comportamiento puede visualizarse en la Figura 43 b), donde se comparan de forma representativa las curvas correspondientes a TPS, TPS Bent 2,5 y TPS BentQ 2,5. En dicha figura se evidencia una menor velocidad de degradación para la muestra

TPS BentQ 2,5 durante los primeros 20 días, lo que indica una mayor resistencia inicial a la biodegradación. Sin embargo, a partir de ese punto, la velocidad de pérdida de masa aumenta progresivamente, superando incluso a la muestra con Bent sin modificar hasta aproximadamente el día 70. A partir de ese momento, la formulación con BentQ presenta una nueva ralentización en el proceso de degradación, que se mantiene hasta el final del ensayo. Si se observa la Tabla 13, se aprecia que en las primeras etapas del ensayo (semanas 0 a 4), las películas de TPS BentQ presentaron una menor fragmentación y una apariencia estructural más continua, lo cual indica una resistencia inicial al ataque microbiano y a los procesos de hidrólisis. Esta mayor estabilidad podría deberse a la interacción sinérgica entre el Q y la Bent, que ha sido reportada por Merino et al.[142] como un factor que mejora la cohesión de la matriz y dificulta el acceso de H₂O y microorganismos al interior del material.

A partir de la semana 5 de la Tabla 13, se comenzó a observar una fragmentación progresiva en las muestras, aunque en menor medida que en el TPS sin refuerzo. Esta fragmentación tardía sugiere que la biodegradación ocurre, pero de forma más retardada. Tal comportamiento coincide con lo expuesto por bibliografía [144], en el que se indicó que la incorporación de arcillas funcionalizadas puede actuar como barrera a la humedad y a la difusión de enzimas, reduciendo la tasa de degradación inicial.

Además, el gráfico de biodegradabilidad (Figura 43) muestra que las curvas de las formulaciones con BentQ tienen una pendiente levemente menos pronunciada a partir de los 25 días, en comparación con el TPS puro, y alcanzan porcentajes de biodegradación similares recién hacia el final del ensayo. Este comportamiento sugiere que, si bien el material es finalmente degradado, el proceso ocurre a una velocidad más lenta, posiblemente por una menor disponibilidad de sitios accesibles para la actividad microbiana [144]. En este sentido, la primera etapa de biodegradación favorecería el desarrollo de microorganismos sobre la superficie, lo que daría lugar a la etapa de hidrólisis y pérdida de masa [142].

En conjunto, estos resultados indican que la adición de BentQ mejora la resistencia del material a la biodegradación, aunque sin impedirla completamente.

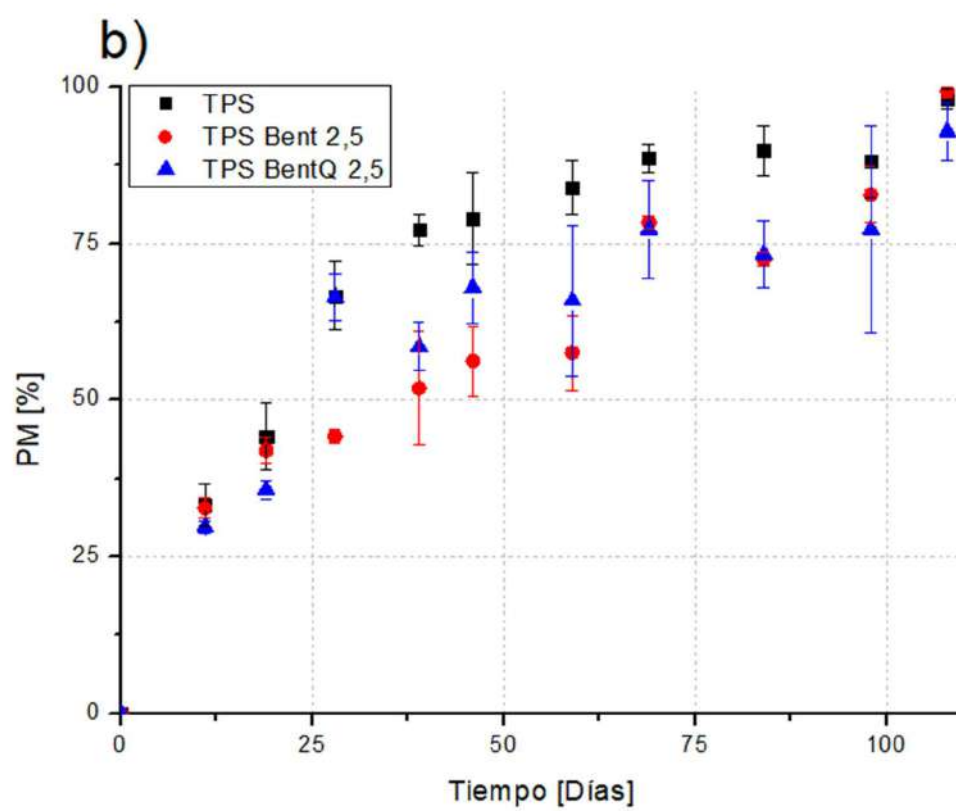
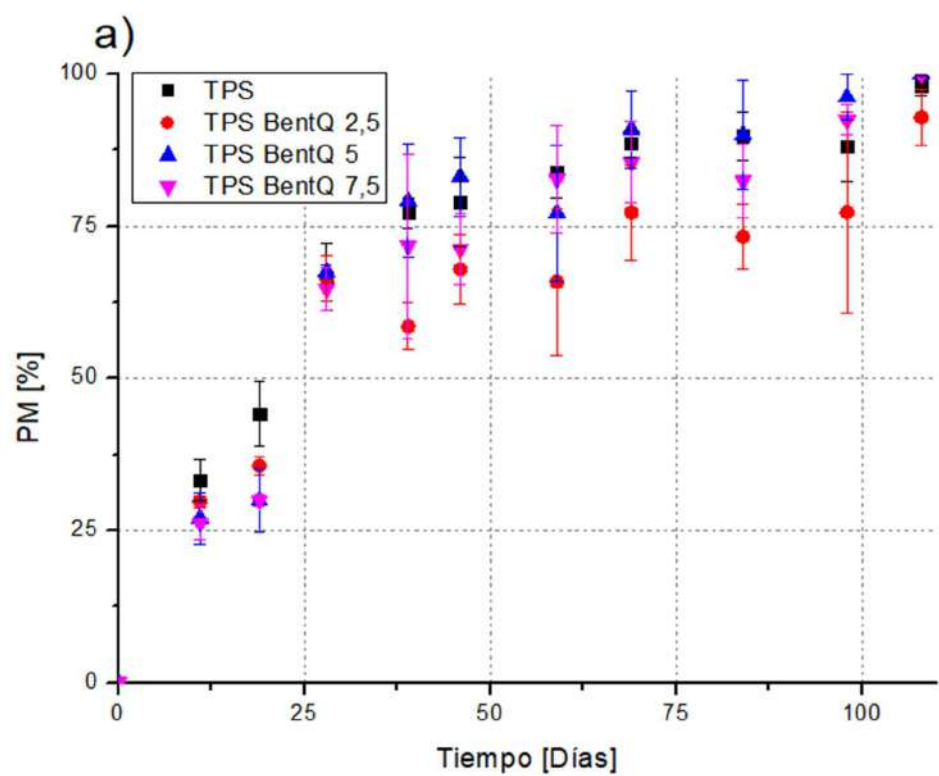


Figura 43: a) Comparación entre la velocidad de degradación biológica entre las formulaciones con BentQ y el TPS sin reforzar / b) Comparación entre la velocidad de degradación biológica entre las formulaciones TPS, TPS Bent 2,5 y TPS BentQ 2,5

Efecto del MCC (TPS MCC)

En el caso de las formulaciones que contienen MCC, se observa una biodegradabilidad ligeramente más acelerada que la de otros refuerzos analizados, especialmente durante las etapas iniciales del proceso. En la Figura 44 y la Tabla 13, puede observarse que las muestras TPS MCC 2.5, 5 y 7.5 muestran un patrón de degradación que, si bien conserva las tres etapas típicas de la biodegradación del TPS puro, lo hace con una cinética algo más rápida a partir de la segunda etapa.

Durante los primeros 20 días de la Figura 44 (etapa I), todas las formulaciones con MCC exhibieron un comportamiento similar al TPS puro, con pérdidas de masa entre el 30% y el 40%. Esta etapa está dominada por la pérdida de plastificante (GL) y una activación microbiana temprana, tal como se ha reportado en estudios previos sobre biodegradación de TPS [141][145].

A partir de la segunda etapa (días 20 a 70 de la Figura 44), la tasa de degradación de las películas TPS MCC fue visiblemente más acelerada en comparación con las formulaciones con Bent. Esta tendencia podría deberse, en parte, a que la incorporación de MCC genera una estructura con mayor cantidad de sitios susceptibles al ataque microbiano y a la difusión de H_2O (como se muestran en las secciones relacionadas al comportamiento frente al H_2O), facilitando la hidrólisis del almidón. Este comportamiento fue también reportado por Abdullah et al. [116], quienes observaron que la adición de MCC incrementaba la biodegradabilidad de matrices basadas en almidón de mandioca. Según estos autores, concentraciones moderadas de MCC aumentan la superficie de contacto con el medio y la tendencia al ataque microbiano, lo que promueve una degradación más eficiente.

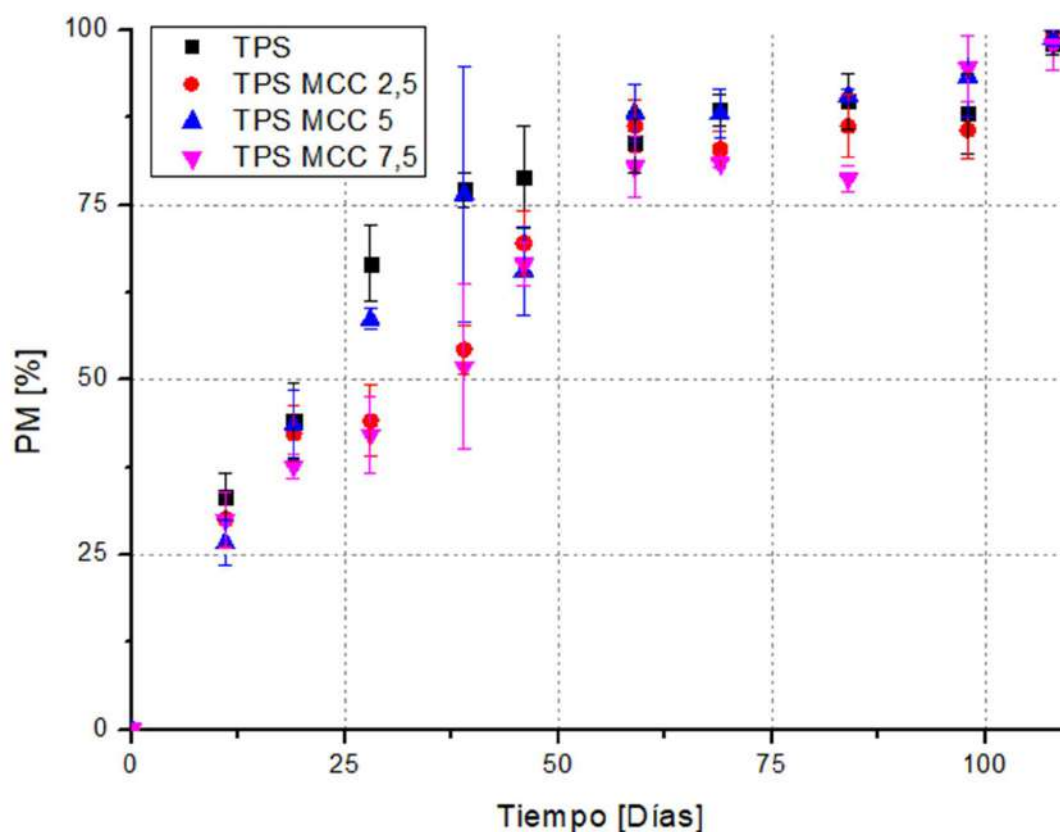


Figura 44: Comparación entre la velocidad de degradación biológica entre las formulaciones con MCC y el TPS sin reforzar

Las micrografías SEM analizadas en la Sección 4.8. mostraron una estructura con agregados dispersos de MCC, sin una integración completamente homogénea con la matriz polimérica. Esta dispersión parcial puede haber favorecido también a la permeabilidad al H_2O y la penetración microbiana, facilitando así la hidrólisis de la matriz de almidón [100]. Othman et al. (2019) [100] reportaron que a concentraciones moderadas (2.5–5%) la MCC mejora la resistencia al H_2O , pero que al alcanzar un 10% se produce un aumento de la permeabilidad debido a la aglomeración de partículas mal distribuidas. Esto podría estar relacionado con el comportamiento observado en las formulaciones TPS MCC 7.5, donde la pérdida de masa entre los días 30 y 70, observados en la Figura 44, se acelera, coincidiendo con una fragmentación visible de las muestras en la Tabla 5. Finalmente, en la tercera etapa (días 70–100), las formulaciones alcanzaron niveles de biodegradabilidad similares al TPS puro, con porcentajes cercanos al 95–100%.

En resumen, las formulaciones con MCC conservaron las etapas de biodegradación características del TPS, pero mostraron una aceleración leve del proceso, posiblemente favorecida por una mayor accesibilidad al H₂O y a los microorganismos a través de los puntos de interfase mal compatibilizados entre el refuerzo y la matriz.

Conclusiones del ensayo de biodegradabilidad

Los ensayos de biodegradabilidad permitieron evaluar el efecto de los distintos refuerzos incorporados al TPS sobre la velocidad de descomposición en condiciones de suelo. En todos los casos, las formulaciones alcanzaron niveles de biodegradación superiores al 97% en la última extracción (110 días de ensayo), incluyendo el TPS puro y las mezclas con refuerzos, lo cual indica que todos los materiales fueron, en última instancia, biodegradables. Sin embargo, se observaron diferencias notables en las velocidades del proceso, especialmente durante las primeras etapas del ensayo.

El TPS puro mostró una degradación más acelerada en sus inicios, con pérdida de masa significativa y signos visuales de fragmentación desde etapas tempranas. Este comportamiento coincide con lo reportado en literatura [141][142], en el que se asoció la rápida pérdida de plastificante y la elevada afinidad por la humedad con un favorecimiento del ataque microbiano. En contraste, las formulaciones reforzadas mostraron curvas de biodegradabilidad más progresivas, lo cual refleja una desaceleración del proceso atribuida a la influencia estructural de los refuerzos.

Las muestras con MCC presentaron velocidades intermedias, especialmente para concentraciones de 2,5% y 5%, mientras que al 7,5% se observó una ligera ralentización. Esto puede relacionarse con la dispersión parcial observada en la microestructura, lo que limitaría el ingreso de humedad y microorganismos, como describen otros autores [100][116].

En el caso de la Bent, su carácter inorgánico resultó en una degradación más lenta respecto al TPS puro. No obstante, las formulaciones con BentQ mostraron un leve incremento en la velocidad durante la etapa final, lo que podría asociarse a la presencia del Q y su influencia en la morfología del material compuesto [143] [144].

Las formulaciones con Q como único refuerzo también mostraron una degradación más lenta a medida que aumentaba su concentración. Esto se atribuye a la formación de una red más densa y compacta dentro de la matriz, lo cual genera una barrera más efectiva frente al ingreso de humedad y microorganismos. Como explican Othman et al. (2023) [100], este comportamiento genera caminos tortuosos

que dificultan la difusión y reducen la permeabilidad, retrasando así el proceso de biodegradación.

En resumen, todas las formulaciones fueron biodegradables, pero el tipo y concentración de refuerzo modificaron la cinética del proceso. Las diferencias observadas en las velocidades de degradación responden a factores estructurales y de compatibilidad, en concordancia con lo informado por estudios previos [100][116][143][144][145], y constituyen un aporte relevante para el diseño de materiales con propiedades biodegradables controladas.

4.10. Ensayos biológicos

Hoy en día, numerosos estudios han demostrado que el Q, un polisacárido de origen natural derivado de la quitina, posee una destacada actividad antimicrobiana frente a una amplia gama de microorganismos, incluyendo bacterias Gram positivas y Gram negativas [88]. Debido a esta propiedad, ha sido ampliamente incorporado en formulaciones de materiales compuestos destinados a aplicaciones en la industria alimenticia y farmacéutica, especialmente en el desarrollo de envases activos, sistemas de liberación controlada de fármacos, suturas e hidrogeles [146-148].

En el caso de los alimentos, el Q se ha empleado en la fabricación de películas biodegradables con efecto conservante, capaces de inhibir el crecimiento de microorganismos patógenos como *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, extendiendo así la vida útil de los productos envasados [146][147]. Del mismo modo, en el sector farmacéutico, el Q ha sido explorado como matriz para cápsulas, apósitos y geles con acción bactericida, gracias a su biocompatibilidad, capacidad de absorción y efecto barrera frente a contaminantes externos [148] [149].

Teniendo en cuenta estos antecedentes, en el presente trabajo se realizaron ensayos biológicos sobre las formulaciones que contienen Q (TPS Q y TPS BentQ), con el objetivo de evaluar su actividad antimicrobiana. Para ello, se utilizaron dos métodos complementarios para la caracterización de materiales con propiedades bactericidas. Es importante tener en cuenta que para ambos métodos se realizaron los ensayos para las formulaciones con 2,5 y 7,5% de refuerzos para observar su comportamiento en los extremos de concentración estudiados. En las conclusiones de la sección se explica brevemente las razones de los resultados encontrados para cada muestra en cada método.

4.10.1. Resultados del método 1

En la Tabla 14 se observan los resultados obtenidos a partir del método 1.

Tabla 14: Resultados según método 1.

Muestras	Control	TPSQ 2,5	TPSQ 7,5	TPS BentQ 2,5	TPS BentQ 7,5
UFC/ml	4000000	0	0	350	300
	4000000	0	0	100	100
Promedio $\pm \sigma$	4000000 ± 0	-	-	225 $\pm$ 176,78	200 $\pm$ 141,42

En el primer método se observó que los acolchados que contienen únicamente Q inhiben totalmente el crecimiento bacteriano. Mientras que los que se encuentran formulados con una cierta parte de Bent, además de Q, bajaron en 4 órdenes de magnitud la proliferación bacteriana respecto a la muestra control.

4.10.2. Resultados del método 2

En la Tabla 15 se observan los resultados obtenidos a partir del método 2.

Tabla 15: Resultados según método 2.

Muestras	Control	TPSQ 2,5	TPSQ 7,5	TPS BentQ 2,5	TPS BentQ 7,5
UFC/ml	6500000	250	75000	300000	20000
	7500000	500	10000	200000	20000
Promedio $\pm \sigma$	6500000 $\pm$ 707107	250 $\pm$ 177	75000 $\pm$ 45962	300000 $\pm$ 70711	20000 ± 0

Con respecto a las muestras ensayadas con el método 2, se puede observar que todas las muestras presentaron un crecimiento bacteriano marcado. No obstante, la menor proliferación se registró en la muestra TPS Q 2,5, lo que sugiere un efecto antimicrobiano más efectivo en concentraciones bajas de Q. Este comportamiento ha sido ampliamente reportado en la literatura y puede atribuirse a un fenómeno de agregación del polímero a altas concentraciones. Goy et al. [150] señalan que, si bien la actividad antimicrobiana del Q está relacionada con la cantidad de grupos amino cargados positivamente disponibles para interactuar con las paredes celulares bacterianas, a concentraciones elevadas estos grupos tienden a agregarse entre sí formando cúmulos o capas sobre la superficie bacteriana, sin

necesariamente interactuar eficazmente con ella. De esta manera, “la cantidad de Q policationico disponible para unirse a la superficie cargada de las bacterias se reduce a medida que aumenta la concentración de Q”, probablemente debido a la formación de agregados en solución. Este fenómeno explicaría por qué en el presente estudio la formulación TPS Q 2,5 evidenció un efecto antimicrobiano superior al de TPS Q 7,5, al mantener una mejor dispersión del Q en la matriz y una mayor disponibilidad de grupos activos.

En cuanto a las muestras tratadas con BentQ, estas presentaron nuevamente una mayor cantidad de proliferación bacteriana, confirmando los resultados del primer ensayo.

4.10.3. Análisis de los resultados de ambos métodos

Los resultados de los ensayos biológicos indican que los acolchados de TPS Q inhiben de forma eficaz el crecimiento bacteriano, mientras que las muestras TPS BentQ, presentan una actividad antimicrobiana considerablemente menor. Esta diferencia puede atribuirse principalmente al papel activo del Q como agente antimicrobiano. Este posee grupos amino protonados en su estructura, que interactúan electrostáticamente con las membranas celulares de bacterias, especialmente gram negativas como *Escherichia coli*, alterando su permeabilidad y provocando la muerte celular [34]. La eficacia del Q se ve reflejada en la reducción de entre tres y cuatro órdenes de magnitud en las UFC/ml respecto al control, lo cual concuerda con lo reportado por Goy et al. (2009) [150] quienes observaron una inhibición bacteriana total en compuestos TPS con dicho refuerzo.

Las formulaciones TPS BentQ presentan una actividad antimicrobiana significativamente inferior en comparación con TPS Q puras, lo cual puede explicarse por la inmovilización parcial del Q entre las láminas de Bent, limitando su disponibilidad superficial para interactuar con las bacterias. Estudios previos con nanocompuestos de Q y arcilla han reportado que la incorporación de arcillas como montmorillonita puede anular o limitar la actividad antibacteriana observable [28]. Por ejemplo, un ensayo mostró que tanto el Q puro como su nanocompuesto con arcilla no generaban zona de inhibición frente a *E. coli*, a pesar de que el Q aislado es eficaz por su carácter policationico [151]. Esto se atribuye a que la arcilla confiere estabilidad estructural, puede encapsular o recubrir las cadenas de Q, y reducir la interacción electrostática necesaria con la membrana bacteriana [151].

5. Análisis de factibilidad técnica y económica

5.1 Análisis factibilidad técnica

En Argentina, el acolchado agrícola es una técnica ampliamente utilizada para mejorar las condiciones de cultivo y proteger el suelo. Consiste en cubrir la superficie del suelo alrededor de las plantas con diversos materiales, principalmente plásticos como el polietileno. [152]

Uno de los principales objetivos de este proyecto es reemplazar el uso de plásticos convencionales en la fabricación de acolchados agrícolas para la agroindustria local. El uso de materiales compuestos biodegradables debe ser tanto ventajoso desde el lado ambiental, como competitivo en el mercado. Habiendo encontrado formulaciones que presentan resultados prometedores como materiales estructurales para la fabricación de materiales funcionales, es conveniente realizar un análisis de factibilidad técnica. Los acolchados propuestos presentan una alternativa amigable con el ambiente a los utilizados normalmente fabricados en gran parte a partir de polietileno de baja densidad, abreviado, LDPE.

Para esto se realizó una tabla comparativa (Tabla 16) con el principal competidor actual. Se compararon las formulaciones que presentaron los mejores resultados **TPSQ 2,5 - TPSQ 5 - TPSQ 7,5 - TPS BentQ 2,5 - TPS BentQ 7,5** con el polietileno de baja densidad.

Tabla 16: Comparación de propiedades

Propiedad	LDPE	TPS Q 2,5	TPS Q 5	TPS Q 7,5	TPS BentQ 2,5	TPS BentQ 7,5
σ_{rotura}	12,5 MPa ±0,6 MPa	3,79 MPa ± 0,14 MPa	3,78 MPa ± 0,29 MPa	3,57 MPa ± 0,06 MPa	2,48 MPa ± 0,23 MPa	2,06 MPa ± 0,31 MPa
E	181 MPa ±24 MPa	52,97 MPa ± 2,37 MPa	52,97 MPa ± 5,63 MPa	51,53 MPa ± 4,44 MPa	36,90 MPa ± 7,65 MPa	35,15 MPa ± 6,79 MPa
ε_{rotura}	290% ±19%	36,4% ± 1,7%	39,0% ± 4,7%	29,4% ± 2,3%	17,4% ± 1,1%	16,4% ± 2,1%

AH	0,005% ±0,01%	21% ± 0,13%	20,6% ± 0,07%	19,36% ± 0,57%	28,15% ± 0,95%	24,35% ± 0,05%
----	------------------	----------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Según la norma EN 17033:2018 “Plásticos. Películas de acolchado biodegradables para su uso en la agricultura y la horticultura” [153], las películas de acolchado biodegradables utilizadas deben cumplir con ciertos requisitos mecánicos para garantizar su desempeño adecuado en el campo. Los valores específicos para la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura son:

- σ_{rotura} : mínimo de 16 megapascasles (MPa).
- ε_{rotura} : mínimo de 150%.

Estos valores aseguran que las películas tengan la resistencia y flexibilidad necesarias para soportar las condiciones de uso en el campo sin romperse durante la instalación o el crecimiento de los cultivos. En la tabla observada anteriormente se detallan los valores obtenidos para las formulaciones con las mejores performances encontradas. En ninguno de los casos se alcanzan los requisitos mínimos en cuanto a propiedades mecánicas, descartando los nuevos materiales propuestos para su uso como acolchados agrícolas funcionales, aunque las propiedades pueden ser aptas para otras aplicaciones, como por ejemplo envases, siendo el análisis económico similar para ambas aplicaciones.

5.2 Análisis de factibilidad económica

A nivel global, se estima que la agricultura consume alrededor del 4% del plástico producido anualmente, lo que equivale a más de 12 millones de toneladas incorporadas a los campos cada año. Aunque estas cifras reflejan una tendencia mundial, es razonable inferir que Argentina, con su vasta actividad agrícola, contribuye significativamente a este consumo. [154] Sin embargo como se corroboró anteriormente, el producto biodegradable propuesto en esta tesis no cumple con los requisitos mínimos para asegurar una buena performance y por lo tanto no se lo puede presentar como una alternativa viable para la disminución de estas cifras de consumo de plástico en el sector agrícola. Igualmente no se debería descartar su aprovechamiento en otras áreas, como en la elaboración de pellets o de películas o membranas poliméricas, que luego serán utilizadas en la industria de envases, donde se requiere reemplazar plásticos convencionales como PE, PS o PP por alternativas más sustentables y económicamente viables.

Para esto se realizó un análisis de factibilidad económica teniendo en cuenta la producción de películas poliméricas para la fabricación de films y/o bolsas que cumplan una función de guardado de productos siendo biodegradables luego de su uso y vida útil. Este análisis incluyó la estimación de costos fijos y variables, la proyección de ventas y la determinación de un precio competitivo que permitiera evaluar la rentabilidad del proyecto.

Para estimar dicha rentabilidad, fue necesario calcular tanto las inversiones iniciales como los costos operativos y los ingresos esperados. El precio de venta se estableció considerando las cantidades proyectadas y teniendo en cuenta la creciente tendencia de los productos amigables con el ambiente. Finalmente, se aplicaron dos métodos para evaluar la viabilidad económica: uno estático, basado en el período de repago (nR), considerando una Tasa de Rentabilidad Mínima Aceptable (TRMA) del 10%; y otro dinámico, que incorpora el valor temporal del dinero, utilizando el indicador Tasa Interna de Retorno (TIR).

5.2.1. Estudio de mercado

5.2.1.1. Producto

El producto a desarrollar consiste en películas por extrusión y soplado para la fabricación de envases sustentables, como alternativa a los plásticos convencionales comúnmente utilizados. Estarán formuladas a partir de TPS reforzado con Q, específicamente bajo la formulación TPS Q 2,5. Esta elección aprovecha no solo el comportamiento antibacteriano del Q, sino también las propiedades que demostró en los ensayos previos, las cuales resultan especialmente prometedoras para aplicaciones en packaging. Entre ellas se destacan su biodegradabilidad controlada, su buen desempeño frente a la humedad y sus propiedades mecánicas. Estas características convierten a este material en una alternativa innovadora y versátil para la industria del empaque, sin descuidar la competitividad en costos, ya que el porcentaje de refuerzo utilizado es muy bajo respecto a la matriz de almidón.

5.2.1.2. Mercado objetivo y estudio de la demanda

Según el Anuario Estadístico de la CAIP [155] el consumo promedio per cápita de plástico en la Argentina es de 40,8 Kg/habitante anualmente. En particular, según

dicho informe, el 45,5 % de ese número lo representa el plástico utilizado en forma de packaging, que es la industria a la cual apuntamos.

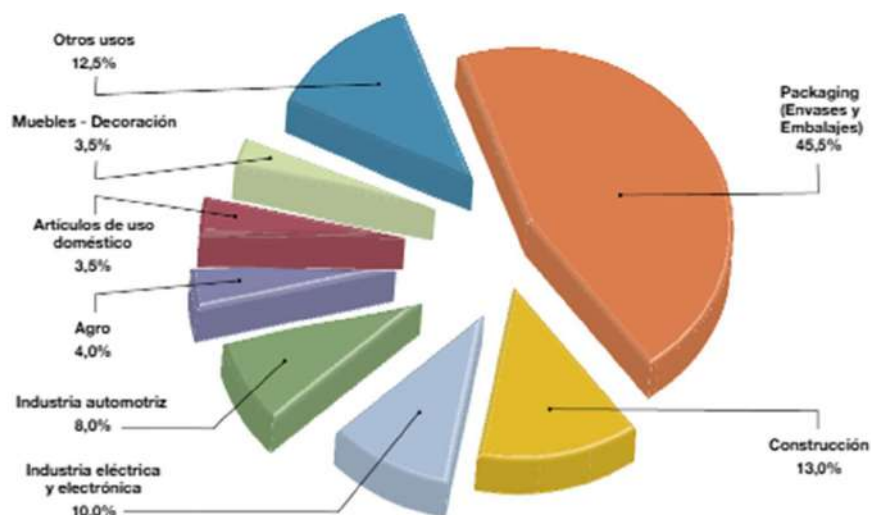


Figura 46: Gráfico presentado en el informe de la CAIP que muestra los principales sectores de consumo de plástico.

También en el informe publicado por el CAIP se observa que la producción nacional es del 73,4% del total consumido. Del cual aproximadamente el 80% representan LDPE, HDPE, PS y PP. [155] En la tabla 17 se observa la distribución de los polímeros.

Tabla 17: Porcentaje de producción nacional de PE, PP y PS.

Materia prima	Porcentaje de producción nacional [%]
LDPE	29
HDPE	20,6
PP	23,3
PS	6,6

Esto quiere decir que si el consumo de packaging es del 45,5% del total, el consumo de packaging de producción nacional sería de un 33,4% y el consumo de packaging de producción nacional conformado por PE, PP y PS sería del 26,7% del consumo total de una persona por año. En otras palabras, si un habitante argentino consume 40,8 Kg de plásticos al año, 10,9 Kg representan el plástico de estos 3 grupos poliméricos generado por packaging.

Teniendo en cuenta el aumento de la conciencia ambiental que se está generando alrededor del mundo, es esperable que las empresas busquen alternativas más sustentables al momento de empaquetar o embalar sus productos, dando a este tipo de emprendimientos el nicho necesario para insertarse en el mercado.

Según el Censo Nacional efectuado en el año 2022 en Mar del Plata, [156] la cantidad de habitantes en la ciudad es de 667082. Si a esta cantidad de habitantes la multiplicamos por el valor obtenido anteriormente de 10,9 Kg, nos da un aproximado de 7271193,8 Kg por año de generación de plástico, es decir 7271 toneladas anuales siendo este nuestro mercado disponible.

Asumiendo que se podría llegar a abarcar un 10% de este mercado, el total de toneladas anuales objetivo a producir sería de 727,1 al 100% de capacidad de planta.

5.2.2. Ingeniería de la producción

5.2.2.1. Capacidad de planta

Teniendo en cuenta que la conciencia ambiental crece año a año, es lógico plantear que la capacidad de planta debe hacerlo de la misma manera. El aumento en la búsqueda de alternativas renovables y el continuo marketing de la empresa podría ser suficiente para proyectar el 100% de capacidad de uso de la planta a partir del quinto año de utilización. En la Tabla 18 se observa la capacidad de planta proyectada para los 5 años.

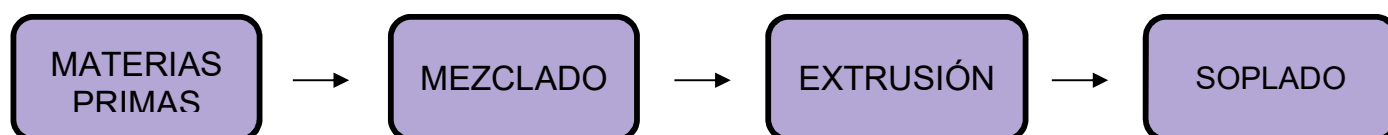
Tabla 18: Capacidad de planta proyectada

Año de utilización	Capacidad de la planta proyectada [%]	Proyección de producto producido [Tn]
1	50%	360,5
2	60%	432,6
3	70%	504,7
4	90%	648,9
5	100%	727,1

5.2.2.2. Proceso de producción

El proceso de producción presenta dos etapas principales, el mezclado de los componentes para formar el material base y, en segundo lugar, su posterior extrusión y soplado. En primer lugar, el AN, H₂O, Ac y GL deben ser combinados para luego agregarles el refuerzo necesario. Para esto se usará una mezcladora del tipo industrial.

En segundo lugar, el material obtenido debe ser extruido a partir de una extrusora monotornillo y soplado para la obtención de películas que luego serán comercializadas.



5.2.3 Requerimientos técnicos de la producción

5.2.3.1. Equipos

A continuación, se realiza una breve descripción de los equipos utilizados.

- Tanque mezclador marca LINHE con capacidad para entre 500 - 1000 L [157]

Tabla 19: *Propiedades del tanque mezclador*

Propiedad	Especificación
Capacidad	500 – 1000 litros (modelos disponibles desde 50 hasta 5000 L)
Material del tanque	Acero inoxidable SUS304 o SUS316L (para alimentos, cosméticos y productos químicos)
Tipo de mezclador	Agitador de eje vertical



Velocidad de agitación	1 – 65 rpm (ajustable)
Potencia del motor	4 kW

- Línea de extrusión y soplado de películas marca ENOCH [158]

Tabla 20: *Propiedades de la línea de producción*

Propiedad	Especificación
Capacidad de producción	120 – 150 kg/h
Diámetro del husillo	50 mm
Relación longitud/diámetro (L/D)	30:1
Material del husillo/cilindro	SACM-645 / 38 CrMoAlA
Ancho de película	600 – 1000 mm
Espesor de película	0,02 – 0,20 mm
Potencia del motor	120 HP

A modo de resumen, en la tabla 21 se detallan los procesos del circuito productivo realizados con cada pieza de maquinaria.

Tabla 21: *Distribución de tareas por pieza de maquinaria*

Proceso	Maquinaria
Mezclado	Mezclador industrial marca LINHE

Extrusión / Soplado	Línea productiva de soplado de películas poliméricas marca ENOCH
---------------------	--

Es importante destacar que la empresa funcionará 24 horas al día, 5 días a la semana teniendo en cuenta los tiempos de descanso del personal. Según el año, los porcentajes de utilización de la máquina variarán con la proyección de producción esperada. En la tabla 22 se observan dichos porcentajes de utilización.

Año	Proyección [Tn]	Utilización [%]
1	380,5	50,8%
2	432,8	57,8%
3	504,7	67,4%
4	648,9	86,7%
5	727,1	97,1%

Teniendo en cuenta el porcentaje de utilización de la línea productiva principalmente en los últimos dos años, se proyecta la compra de dos líneas de soplado en lugar de una.

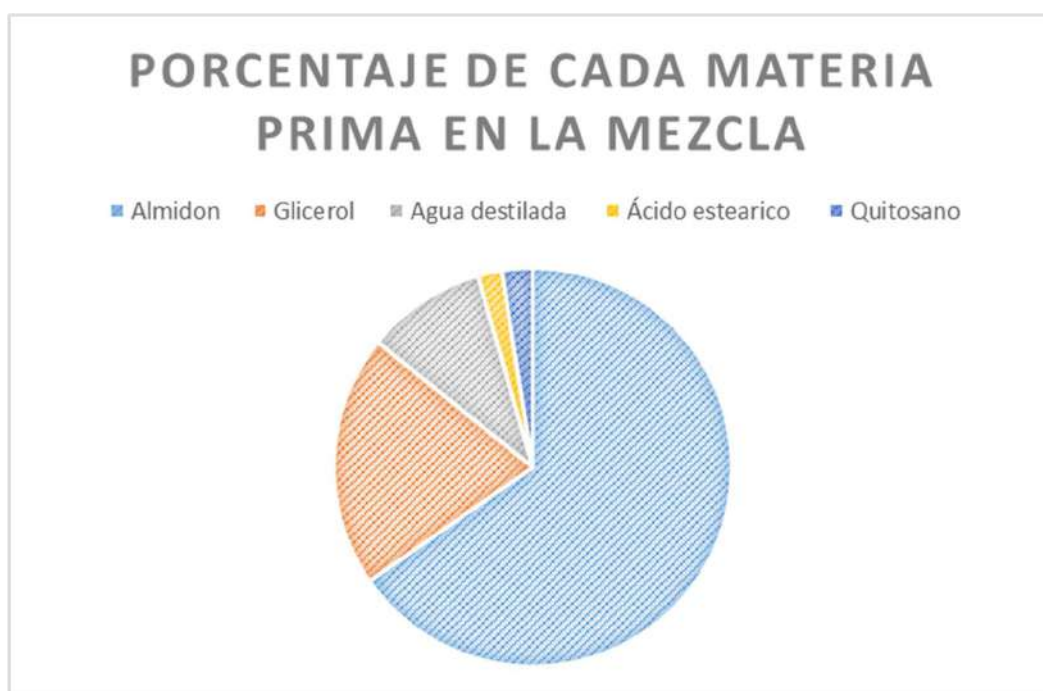
5.2.4 Factores variables

5.2.4.1 Materia prima

En la siguiente tabla (Tabla 23) se observan las materias primas a utilizar y los porcentajes de cada una en la mezcla final.

Tabla 23: Porcentajes de cada materia prima

Materia prima	Porcentaje en la mezcla [%]
AN	65,33
GL	20,48
H ₂ O	9,75
Ac	1,95
Q	2,50

**Figura 47:** Porcentajes de materia prima en el producto final

5.2.4.2. Mano de obra

Cuando la planta esté al 100% de capacidad, la mano de obra se caracterizará por 3 operarios por turno, un supervisor por turno, una persona que funcionará como administrativo y un encargado del área de ventas. Esto quiere decir que el personal se compondrá de 14 personas.

Cada trabajador trabajará 8 horas, 5 días de la semana, lo cual da un total de 1440 horas/ hombre semanales por tareas operativas y 80 horas de trabajo para las personas que trabajan en el área administrativa y ventas.

5.2.4.3. Servicios auxiliares

Agua

Se supone el mismo consumo que una casa grande, para cubrir con las necesidades básicas de los trabajadores.

Gas natural

Al ser los equipos eléctricos, el consumo de gas está limitado a la calefacción, cocina y termotanque disponibles para los trabajadores.

Luz

En la siguiente tabla (Tabla 24) se observa el consumo de cada equipo en particular usado.

Tabla 24: Consumo de equipos.

Equipo	Potencia del motor [kW]	Cantidad de horas prendido al día [horas]	Cantidad de kWh/mes
Mezcladora	4	12	960
Línea productiva x2	90 [cada una]	24	86400
TOTAL consumo de equipos	-	-	87360

Es importante aclarar que al valor obtenido por uso de equipos se le suma la iluminación de la planta que representará un 10% de este total. El total se muestra en la Tabla 25.

Tabla 25: Consumo total de energía eléctrica.

TOTAL consumo de equipos	87360
Iluminación en planta	8736

TOTAL	96096
--------------	-------

5.2.5. Plan de negocios

5.2.5.1 Análisis FODA

Para realizar el análisis FODA, como se muestra en la tabla 26, se identificaron y analizaron las amenazas y oportunidades que surgen del ambiente, y las fortalezas y debilidades internas de la organización.

Las fortalezas incluyen capacidades, recursos y factores situacionales positivos e internos que podrían ayudar a la compañía a servir a sus clientes y a alcanzar sus objetivos.

Las debilidades incluyen limitaciones internas y factores situacionales negativos que podrían interferir con el desempeño de la misma.

Las oportunidades son factores o tendencias favorables en el entorno externo que la compañía podría ser capaz de explotar para obtener una ventaja.

Las amenazas son factores o tendencias desfavorables que podrían plantear desafíos al desempeño.

Tabla 26: Análisis FODA.

INTERIOR	EXTERIOR
FORTALEZAS • Producto innovador, ecológico y de alta calidad. • Proceso de producción relativamente sencillo. • No se requiere de mano de obra calificada. • Crecimiento continuo por el aumento de la conciencia ambiental y por lo tanto de la demanda del producto.	OPORTUNIDADES • Tendencia de aumento de la demanda de productos amigables con el ambiente. • Necesidad de productos que compitan con los plásticos convencionales por los altos niveles de residuos. • Ninguna industria del tipo en la ciudad.

DEBILIDADES • Presencia reducida en el mercado. • Falta de trayectoria. • Carencia de cartera de clientes. • Baja escala productiva.	AMENAZAS • Crisis económica en el país que lleva a que las empresas tengan menor cantidad de ingresos para destinar en este tipo de productos. • Muchos competidores con precios más bajos.
--	---

5.2.5.2. Matriz FODA

Como resultado del análisis anterior, en la tabla 27 se encuentra la Matriz FODA, en donde se pretende implementar estrategias que lleven a sacar el máximo provecho de las oportunidades y minimizar las amenazas.

Tabla 27: Matriz FODA.

	FORTALEZAS	DEBILIDADES
OPORTUNIDADES	<u>ESTRATEGIA FO</u> Aprovechar el aumento de la conciencia ambiental para promocionar el producto.	<u>ESTRATEGIA DO</u> Conseguir una cartera de clientes y lograr su fidelidad a partir de ser la única empresa que ofrece el producto a mediana escala en la ciudad, y por ende no tener un reemplazo directo.
AMENAZAS	<u>ESTRATEGIA FA</u> Debido a la sencillez de la fabricación del producto, se puede pensar en generar variantes con otros refuerzos a largo plazo para abarcar una mayor parte del mercado.	<u>ESTRATEGIA DA</u> Incentivar a los clientes, ofreciendo descuentos en los primeros pedidos, a fin de que conozcan el producto.

5.2.6. Evaluación económica del proyecto

5.2.6.1. Terreno y construcción

El terreno a comprar se encuentra publicado por un valor total de USD 20.000,00. [160] El mismo cuenta con todos los servicios y está ubicado en una esquina con una superficie total de 220 m². Este se encuentra en el barrio El Gaucho conocido por la cantidad de industrias que han elegido esa zona para asentarse.



Figura 48: Imagen del terreno extraída de la plancheta de ARBA

En cuanto al presupuesto para la construcción de la planta, este se obtuvo de la calculadora de la aseguradora LEA. [161] En este se considera una estructura de hormigón armado, cerramientos de mampostería, piso cemento alisado y techo de losa de hormigón armado correspondiente al TIPO 1 estipulado por la aseguradora. En el cálculo se tuvo en cuenta una altura de planta de 4 m y superficie total de la planta 120 m². De esta forma se llegó a un valor total de 172644 USD para la construcción de la planta

5.2.6.2. Equipos

Una vez encontrados los equipos se buscaron precios dando un total de 82568 USD siendo por supuesto las líneas de extrusión y soplado los equipos más caros con un valor de casi 35000 USD cada una. Si a esto se le suma la instalación de los equipos como un 20% (ingeniería inmediata) del número anterior, este costo asciende a 99081,6 USD, el cual se corresponde con el valor de IE.

5.2.6.3. Inversión directa, indirecta y fija

Para calcular la inversión directa se utilizó el método de factores adaptado de Chilton por la cátedra de Ingeniería Económica de la Facultad de Ingeniería de Mar del Plata. [162]

Valor del Equipo Instalado de Proceso	IE
Factores experimentales como fracción de IE	
<i>Tuberías de Proceso</i>	f_1
Proceso de sólidos	0.07 - 0.10
Proceso mixto	0.10 - 0.30
Proceso de fluidos	0.30 - 0.60
<i>Instrumentación</i>	f_2
Control poco automatizado	0.02 - 0.05
Control parcialmente automatizado	0.05 - 0.10
Control complejo, centralizado	0.10 - 0.15
<i>Edificios de fabricación</i>	f_3
Construcción abierta	0.05 - 0.20
Construcción semiabierta	0.20 - 0.60
Construcción cerrada	0.60 - 1.00
<i>Plantas de servicios</i>	f_4
Escasa adición a las existentes	0.00 - 0.05
Adición considerable a las existentes	0.05 - 0.25
Plantas de servicios totalmente nuevas	0.25 - 1.00
<i>Conexiones entre unidades</i>	f_5
Entre las unidades de servicios	0.00 - 0.05
Entre unidades de proceso separadas	0.05 - 0.15
Entre unidades de proceso dispersas	0.15 - 0.25
Inversión directa	IE (1+ $\sum f_i$)

Figura 49: Factores para el cálculo de factores directos

Hay que tener en cuenta que el valor de la construcción ya fue calculado a partir del simulador de LEA [161], por lo que se lo suma como componente directo.

Siendo la inversión directa $I_D = I_E(1 + \sum_1^i f_i) + \text{componentes directos}$, entonces la inversión directa tendrá un valor de 280989,8 USD.

Factores experimentales como fracción de la inversión directa	
<i>Ingeniería y construcción</i>	f_{i1}
Ingeniería Inmediata	0.20 - 0.35
Ingeniería compleja	0.35 - 0.50
<i>Factores de tamaño</i>	f_{i2}
Unidad comercial grande	0.00 - 0.05
Unidad comercial pequeña	0.05 - 0.15
Unidad experimental	0.15 - 0.35
<i>Contingencias</i>	f_{i3}
De la compañía	0.10 - 0.20
variaciones imprevistas	0.20 - 0.30
Procesos exploratorios	0.30 - 0.50
Factor de inversión indirecta	$f_I = \sum f_{ij} + 1$
Inversión fija	$I_F = I_E (1 + \sum f_i) f_I$

Figura 50: Factores para el cálculo de factores indirectos

Sabiendo que la inversión fija se calcula como $I_F = I_E (1 + \sum_1^i f_i) f_I + \text{componentes indirectos}$, [162] la inversión fija asciende a un valor de 428509,4 USD. Si a este valor se le agrega el precio del terreno se obtiene la inversión fija total o IFT, la cual asciende a un monto de 448509,4 USD.

5.2.6.4. Cálculo de costos variables

5.2.6.4.1. Materias primas

El costo de materias primas se encuentra en la Tabla 28.

Tabla 28: Costos de cada materia prima

Materia prima	Precio [USD/ Kg]	Precio /Tn de producto final [USD]
AN	0,96 [163]	627,12
GL	15,45 [164]	3163,38
H ₂ O	0,64 [165]	62,4
Ac	1,42 [166]	27,69
Q	175,81 [167]	4395,37

Siendo el precio de una tonelada de producto final 8275,9 USD, se calcularon los costos de materia prima para cada año teniendo en cuenta los porcentajes de capacidad proyectados (Tabla 29).

Tabla 29: Costo de materia prima según capacidad de planta.

Año	Toneladas proyectadas	Costo total de materia prima [USD]
1	360,5	2983487,2
2	432,6	3580184,6
3	504,7	4176882,0
4	648,9	5370276,9
5	727,1	6017457,8

En rojo se ve resaltado el costo de materia prima cuando la planta esté a una capacidad del 100%.

5.2.6.4.2. Costo mano de obra

La Federación Argentina de Trabajadores de Industrias Químicas y Petroquímicas (F.A.T.I.Q y P.), establece las escalas salariales para los trabajadores del sector mediante el Convenio Colectivo de Trabajo (CCT) 77/89. El Anexo III de este convenio detalla las escalas salariales vigentes para cada mes. [168] En el mismo se detalla el valor de hora/hombre mínimo por un período de validez que normalmente es un mes. En dicho documento se encuentran los siguientes valores salariales para el mes de abril 2025 [168]:

Operario nivel inicial: \$4094 / hora, teniendo en cuenta que se trabajan 8 horas al día, 5 días a la semana, nos daría un sueldo neto de \$655040 + cargas sociales. Estas cargas sociales representan un 37,5% del sueldo por lo que el total sería de \$900680 por mes por operario.

Administrativo: El sueldo estipulado sin cargas sociales es de \$826394 por mes, por lo que sumadas las cargas sociales daría un total de \$1136291. Se aproxima que el encargado de ventas tendrá un salario similar.

Oficial: \$4804 / hora, teniendo en cuenta que se trabajan 8 horas al día, 5 días a la semana, nos daría un sueldo neto de \$768640 + cargas sociales, lo que daría un total de \$1056880.

En total se tendría un costo de \$13549342 o 11916 USD en mano de obra por mes.

5.2.6.4.3. Costo de servicios auxiliares

Se tienen en cuenta los costos por agua, luz y gas natural utilizados en la planta por mes.

Gas

Se consultó a la página oficial de Camuzzi Gas Pampeana [169] y utilizando su simulador y tarifario se calculó el costo del servicio por mes teniendo en cuenta el uso de hornallas para los trabajadores, calefacción durante el invierno y termotanques para que haya disponibilidad de agua caliente. Con dicho consumo, la planta se ubicaría en una categoría R2-3 con un costo total por mes de \$133528 o 117,4 USD.

Agua

Según obras sanitarias, el monto a pagar depende de la cantidad de metros construidos. Teniendo en cuenta que la fábrica tendrá un total de 120 m², el costo encontrado es de alrededor de \$35873 o 31,55 USD.

Luz

Para estimar el costo mensual del consumo eléctrico asociado al funcionamiento continuo de los equipos involucrados (mezcladora, línea de extrusión y soplado de películas), se consideró un consumo mensual total de 96000 kWh, correspondiente a un régimen de trabajo de 24 horas diarias durante cinco días a la semana. Todo esto teniendo en cuenta la potencia del motor provista por las fichas técnicas de cada equipo y la aproximación de iluminación del lugar de trabajo. Dado que la potencia total instalada supera los 50 kW (es de casi 200 kW sumando los 3 equipos), se enmarca dentro de la categoría tarifaria T3BT según el cuadro tarifario de EDEA vigente en abril. [170] Tomando como referencia un valor de \$82,4829 por kWh (carga variable por energía en horario fuera de pico), un cargo fijo mensual de \$27.605,07, y un cargo por potencia contratada fuera de pico de \$7.740,49/kW, se calculó un costo total antes de impuestos de \$6.682.027,95. Al incorporar el

impuesto al valor agregado (IVA) del 21%, el costo mensual estimado asciende a \$8.085.253,82 o 7111,04 USD.

5.2.6.5. Análisis de costos variables

El análisis de costos variables se encuentra en la Tabla 30. Estos valores tienen en cuenta a la plata funcionando al 100% de su capacidad.

Tabla 30: Análisis de costos variables.

Factor variable	Costo mensual [USD]	Costo por kg de producto final	Costo por Tn de producto final [USD/Tn]	Observaciones
Materia prima	501454,8	8,2	8275,9	-
Mano de obra (incluye supervisión)	11916	0,19	196,6	-
Servicios	7260	0,11	119,8	-
Mantenimiento	21425,5	0,35	353,6	5% de la IF
Suministros	3213,8	0,05	53,1	0,75% de la IF
TOTAL	545270,1167	8,9991	8999,1	-

A partir de esto, el costo variable total unitario resulta de 8,99 USD/kg.

5.2.6.6. Análisis de costos fijos

Para realizar el cálculo de los costos fijos (Tabla 31), nuevamente debió recurrirse a la aplicación de factores [162] para aquellos casos en que el valor resulta desconocido.

Tabla 31: Análisis de costos fijos.

Factor fijo	Costo anual [USD]	Observaciones
Depreciación	59991	-

Impuestos	6427,6	1,5% de la IF
Seguros	3213,8	0,75% de IF
Ventas y distribución	21425,5	0,25% de las ventas totales
TOTAL	91057,9	-

Con respecto a la depreciación, la empresa decidió depreciar por el método de la línea recta asumiendo una vida útil del proyecto de 5 años y un valor residual del 30% de la inversión fija.

Como se muestra en la tabla 29, el costo fijo total resulta de 91057,9 USD/año.

5.2.6.7. Cálculo de costos totales unitarios

De esta manera, contando con los costos fijos y con las cantidades producidas por año, se calcularon los costos fijos unitarios que, sumados a los costos variables unitarios, permiten obtener los costos totales unitarios para cada año de vida útil.

En la tabla 32, para cada año de vida del proyecto, se observa la capacidad de la planta, la cantidad de unidades producidas, los costos fijos totales unitarios y los costos totales unitarios.

Tabla 32: Cálculo de costo unitario total.

Año	Capacidad de la planta [%]	Cantidad de Kg producidos	Costo fijo unitario [USD/Kg]	Costo unitario total [USD/Kg]
1	50	363550	0,25	9,24
2	60	436260	0,20	9,19
3	70	508970	0,17	9,16
4	90	654390	0,13	9,12
5	100	727100	0,12	9,11

5.2.6.8. Capital de trabajo e inversión total

El cálculo del capital de trabajo se realizó a partir de la cantidad de meses de crédito a clientes y del costo de producción sin depreciación mensual. De esta manera, siendo que la empresa otorga 2 meses de crédito a clientes, el capital de trabajo resultó de USD 1105716 USD. Luego, la inversión total alcanzó el valor de 1554225,76 USD por ser la suma de la inversión fija total y el capital de trabajo calculado anteriormente.

5.2.6.9. Precio de venta del producto en fábrica

En función de la investigación de mercado realizada y teniendo en cuenta los precios que poseen los productos competencia en el mercado, se determinó un precio de venta del producto en fábrica de 10,5 USD/kg. Según la cantidad que se compre, los precios de películaspelle de PS, PE y PP varían entre 1 y 3,5 USD/Kg [171] [172] [173]. 10,5 USD representa un aumento de más del 300% frente a la competencia, pero se espera llegar a un público que priorice la sensibilidad ambiental por sobre otros factores económicos.

De esta manera, se calculó el monto de los ingresos por ventas anuales correspondientes a cada uno de los años del proyecto.

A continuación, en la tabla 33, se observan dichos valores tabulados.

Tabla 33: Cálculo de ingresos por ventas.

Año	1	2	3	4	5
Cantidad de unidades vendidas [Kg]	363550,0	436260,0	508970,0	654390,0	727100,0
Ingresos por ventas [USD]	3817275,0	4580730,0	5344185,0	6871095,0	7634550,0

5.2.6.10. Cuadro de flujo de fondos

El proyecto será evaluado sobre la base de la información incorporada en el flujo de fondos, de ahí su importancia. Éste reúne las principales variables económicas proyectadas para la vida útil del proyecto.

Se compone de cuatro elementos:

- Los egresos iniciales de fondos hasta la puesta en marcha.
- Los ingresos y egresos generados durante la fase operativa del proyecto.
- El momento en que ocurren los ingresos y egresos.
- El valor residual de las inversiones del proyecto.

La estructura del cuadro del flujo de fondos para evaluar la rentabilidad del proyecto se visualiza en la Tabla 34. Como ya se indicó, el método de depreciación interna utilizado es el de línea recta. A continuación se presenta el cuadro de flujo de fondos del proyecto.

Tabla 34: Cuadro de flujo de fondos del proyecto.

Año	0	1	2	3	4	5
Capacidad de planta		50%	60%	70%	90%	100%
Ventas netas del producto [USD]		3817275	4580730	5344185	6871095	7634550
Costos de producción [USD]		- 3362678,6	- 4017002,7	- 4671326,9	- 5979975,2	- 6634299,3
BNAI [USD]		454596,4	563727,3	672858,1	891119,8	1000250,7
Impuesto a las ganancias [USD]		158.724,9 0	191.464,1 6	224.203,4 2	289.681,9 3	322.421,1 9
Beneficio neto [USD]		295871,5	372263,1	448654,7	601437,9	677829,5

Depreciación [USD]		59991,0	59991,0	59991,0	59991,0	59991,0
Egresos iniciales						
Inversión fija [USD]	-428509,4					
Terreno [USD]	-20000					
Capital de trabajo [USD]	-1105716					
Recuperación de capital [USD]						128552,8
Flujos de caja [USD]	- 1554225,4	355862,5	432254,1	508645,7	661428,9	866373,3

Puede observarse que en el año 0 se incluyen la totalidad de las inversiones (inversión fija, terreno y la inversión en capital de trabajo que será necesaria para asegurar el funcionamiento del proyecto durante el año 1). El flujo de caja en este año tiene un valor negativo por el monto total de la inversión requerida para poner en marcha el proyecto.

Entre los años 1 y 5 se incluyen todos los ingresos por las ventas realizadas y los costos de producción, permitiendo calcular el BNAI. A partir del BNAI, se restan los pagos del impuesto a las ganancias, obteniendo así el Beneficio Neto. En cuanto al impuesto a las ganancias se utilizó el régimen actual planteado por ARCA donde la empresa se encontraría en la categoría 2 con un fijo de ARS 25419893 + un 30% de BNAI. [174]

Para obtener los flujos de caja de cada período se suma al Beneficio Neto el costo de depreciación para compensar su efecto contable. Finalmente, en el año 5 se incluyen los valores de recupero (valor residual, terreno, inversión en capital de trabajo).

5.2.7. Rentabilidad del proyecto

Para analizar la rentabilidad del proyecto se debe utilizar un método dinámico (principal) en donde se considera el valor temporal del dinero y un método estático (complementario) en donde no se considera. En este caso, como método principal se usó el de la Tasa Interna de Retorno (TIR), en el cual se establece la tasa aplicable al flujo anual de fondos de tal modo que la inversión sea reducida al valor recuperable durante la vida útil del proyecto. Su cálculo se muestra en la tabla 35.

Tabla 35: Flujos de caja por año.

Año	Flujos de caja
0	-1554225,4
1	355862,5
2	432254,1
3	508645,704
4	661428,908
5	866373,3252
TIR	20%

Teniendo en cuenta que se utilizó como TRMA una tasa del 10% y el TIR es del 20%, este método nos da que el proyecto de inversión es rentable.

Como método de análisis complementario se calculó el Tiempo de Repago, que es el mínimo tiempo necesario para recuperar la inversión original en forma de flujos de caja del proyecto. Como el valor del flujo de caja varía a lo largo de la vida del proyecto, la obtención del Tiempo de Repago debe realizarse graficando el flujo de caja acumulado en función de los años de vida del proyecto. Los valores de los

flujos de caja acumulados se muestran en la tabla 33. Graficando dichos valores se obtiene la curva observada en la figura 100.

De la intersección de la curva con el eje de las abscisas, se llega al Tiempo de Repago. En este caso, de la figura 100, se ve que este valor es 4,41 años. Esto sobrepasa los 2,5 años que equivalen a la mitad de la vida útil de este proyecto, por lo que bajo este método el mismo no sería rentable.



Figura 51: Tiempo de repago del proyecto de inversión.

5.2.8. Conclusiones del análisis económico

Se planteó un proyecto de inversión para un producto actualmente inexistente en el mercado, orientado a aprovechar la creciente conciencia ambiental tanto a nivel global como particularmente en Argentina. Con este objetivo, se caracterizó el mercado local, se proyectó una producción a plena capacidad, y se estimaron los costos de producción, las inversiones iniciales y los ingresos anuales para un horizonte de vida útil de cinco años.

Además, se desarrolló un modelo de plan de negocios a partir de un análisis FODA, el cual permitió definir posibles estrategias empresariales mediante la confección de una matriz FODA. La viabilidad económica del proyecto se evaluó aplicando dos métodos: uno estático, el período de repago, y otro dinámico, la Tasa Interna de Retorno (TIR). Estos métodos arrojaron resultados divergentes: el análisis del período de repago indicó que el proyecto no sería rentable, mientras que el cálculo de la TIR mostró una rentabilidad aceptable. Esto se evaluó considerando un precio

de venta de USD 10,5 por unidad, valor que representa un incremento del 300 % respecto de productos competidores, priorizando el impacto ambiental positivo por sobre el costo económico.

En conclusión, el proyecto presenta un alto potencial como propuesta innovadora, con posibilidades de posicionarse en un nicho dentro del actual auge por soluciones más sustentables. Sin embargo, los altos costos de producción y la elevada inversión inicial resultan en un precio de venta elevado para el consumidor. Por lo tanto, se recomienda continuar investigando formulaciones alternativas de TPS Q que mantengan propiedades funcionales similares, pero con un menor contenido de Q, con el fin de reducir significativamente los costos de materia prima, los cuales representan una de las principales limitaciones económicas del proyecto.

6. Conclusiones del trabajo final

Este trabajo abordó de manera integral el desarrollo de materiales compuestos biodegradables a partir de TPS, reforzados con aditivos naturales, Q, MCC, Bent y BentQ. A través de un proceso sistemático de síntesis, caracterización y análisis, se demostró que es posible mejorar significativamente las propiedades mecánicas, térmicas y de interacción con el H₂O del TPS mediante la incorporación controlada de estos refuerzos, sin comprometer su biodegradabilidad.

Entre todos los refuerzos evaluados, el Q se destacó por aportar mejoras sustanciales tanto en resistencia a la tracción como en deformabilidad, sugiriendo una excelente compatibilidad con la matriz de almidón, además de excelentes propiedades al H₂O, llegando a presentar una reducción de hasta el 31% en su S con respecto a la muestra de TPS puro. Asimismo, las formulaciones con MCC mostraron un refuerzo efectivo desde el punto de vista estructural, aunque a expensas de una menor ductilidad. En contraste, las formulaciones con Bent y BentQ presentaron un comportamiento mecánico inferior al del TPS puro, probablemente debido a una dispersión deficiente del refuerzo, a pesar de las ventajas observadas en términos de estabilidad térmica y cristalinidad.

En cuanto a la biodegradabilidad, todas las formulaciones conservan esta característica esencial, aunque con velocidades de degradación diferenciadas según el refuerzo. El Q y la Bent, por sus propiedades antimicrobianas e inorgánicas, respectivamente, tienden a disminuir la velocidad de biodegradación, mientras que la MCC favorece una descomposición más rápida. Estos resultados abren la posibilidad de modular la biodegradabilidad del material según su aplicación final.

En conjunto, los resultados obtenidos hasta esta etapa posicionan a los materiales desarrollados como alternativas viables y sostenibles frente a los plásticos convencionales. La formulación TPS Q 2,5, en particular, se destaca como una opción prometedora al equilibrar propiedades mecánicas mejoradas, moderada resistencia a la humedad, actividad antimicrobiana y una biodegradabilidad aceptable. Sin embargo, luego de un análisis de factibilidad técnica se corroboró que los materiales sintetizados no cumplen con los estándares mínimos requeridos para la producción de acolchados agrícolas, no alcanzando las propiedades mecánicas requeridas para dicha función. Por eso, aunque los resultados fueron prometedores, el estudio debe continuar con el objetivo de encontrar una formulación que cumpla con dichos requerimientos. A partir de estas conclusiones se abren otros posibles mercados para el material tales como el de envases y embalajes. En este caso el material desarrollado podría cumplir con los requerimientos de propiedades para la nueva aplicación. El precio de venta del producto para aplicación como películas para bolsas fue proyectado como un 300% superior al de los “commodities” pero competitivo con otras alternativas biodegradables de uso industrial tal como el ácido poliláctico (PLA). El mercado de consumo estimado puede garantizar la rentabilidad del proyecto de inversión a una tasa aceptable para su implementación.

7. Apéndice

7.1. Apendice 1.a

Los valores obtenidos utilizando la máquina universal de ensayos INSTRON fueron en términos de carga [*kgf*] y de extensión [*mm*]. A partir de las ecuaciones 7.1 y 7.2 se obtuvieron los valores de tensión [*MPa*] y deformación [*mm/mm*].

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Ecuación 7.1 : Tensión

$$\varepsilon = \frac{\delta_{final}}{\delta_{inicial}}$$

Ecuación 7.2 : Deformación

Una vez obtenidos los valores, estos fueron graficados de la forma σ vs ε como se muestra en el siguiente ejemplo en la imagen x.

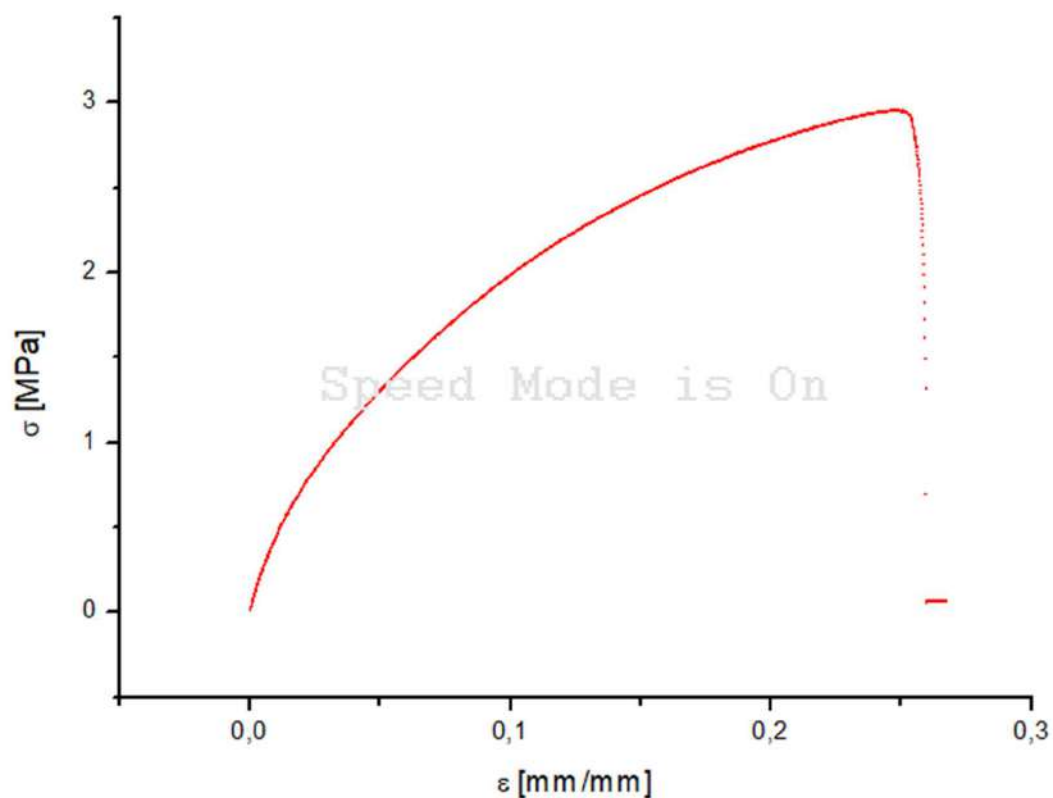


Figura 7.1: Obtención de parámetros mecánicos

Los valores de σ_{rotura} y ε_{rotura} fueron determinados gráficamente, mientras que para el Módulo de Young [E] se acotó la región de estudio a los valores que parecen responder a un tipo de comportamiento elástico (comportamiento descrito por la ecuación de Hooke).

Tabla 7.1: Resultados ensayos de tracción

Material	Módulo de Young E (Mpa)	Error módulo de Young	σ a rotura (Mpa)	ε a rotura (mm/mm)
TPS				
Probeta 1	34.270	0.140	2.960	0.250
Probeta 2	40.710	0.090	3.140	0.280
Probeta 3	32.560	0.130	2.850	0.260
Probeta 4	36.880	0.080	3.240	0.270
Probeta 5	37.450	0.120	3.230	0.260
Promedio	36.374	0.112	3.084	0.264

Desviación	2.800	0.023	0.154	0.010
TPSQ 2,5				
Probeta 1	38.800	0.150	3.230	0.290
Probeta 2	32.720	0.100	3.300	0.310
Probeta 3	37.560	0.110	3.490	0.350
Probeta 4	46.560	0.160	3.700	0.350
Probeta 5	40.700	0.140	3.580	0.320
Promedio	39.268	0.132	3.460	0.324
Desviación	5.031	0.026	0.195	0.026
TPS Q 5				
Probeta 1	49.490	0.190	3.610	0.310
Probeta 2	43.960	0.170	3.710	0.320
Probeta 3	56.330	0.190	3.690	0.320
Probeta 4	53.600	0.200	3.660	0.320
Probeta 5	44.910	0.160	3.840	0.350
Promedio	49.658	0.182	3.702	0.324
Desviación	5.364	0.016	0.086	0.015
TPS Q 7,5				
Probeta 1	66.800	0.300	3.430	0.220
Probeta 2	46.720	0.130	3.680	0.270
Probeta 3	48.130	0.170	3.370	0.250
Probeta 4	54.910	0.180	3.270	0.210
Probeta 5	44.540	0.150	3.290	0.230
Promedio	52.220	0.186	3.408	0.236
Desviación	9.025	0.067	0.165	0.024
TPS MCC 2,5				

Probeta 1	47.800	0.150	2.540	0.150
Probeta 2	40.490	0.090	2.740	0.160
Probeta 3	51.320	0.150	2.750	0.140
Probeta 4	39.100	0.140	2.320	0.130
Probeta 5	49.190	0.190	2.510	0.140
Promedio	45.580	0.144	2.572	0.144
Desviación	5.450	0.036	0.179	0.011
TPS MCC 5				
Probeta 1	54.000	0.220	2.920	0.180
Probeta 2	45.510	0.050	2.750	0.150
Probeta 3	43.250	0.030	2.920	0.160
Probeta 4	54.120	0.170	2.730	0.160
Probeta 5	44.940	0.120	2.490	0.160
Promedio	48.364	0.118	2.762	0.162
Desviación	5.266	0.080	0.177	0.011
TPS MCC 7,5				
Probeta 1	55.330	0.190	2.550	0.110
Probeta 2	59.600	0.300	2.710	0.130
Probeta 3	56.260	0.020	2.560	0.100
Probeta 4	50.090	0.170	2.440	0.110
Probeta 5	50.890	0.070	3.120	0.120
Promedio	54.434	0.150	2.676	0.114
Desviación	3.945	0.109	0.266	0.011
TPS Q 2,5'				
Probeta 1	41.380	0.170	3.680	0.360
Probeta 2	44.790	0.190	3.740	0.380

Probeta 3	45.150	0.170	4.000	0.380
Probeta 4	39.500	0.160	3.670	0.360
Probeta 5	42.200	0.120	3.890	0.340
Promedio	42.604	0.162	3.796	0.364
Desviación	2.375	0.026	0.144	0.017
TPS Q 5'				
Probeta 1	57.500	0.240	3.540	0.330
Probeta 2	58.400	0.210	4.230	0.410
Probeta 3	47.710	0.180	3.790	0.420
Probeta 4	55.010	0.190	3.870	0.350
Probeta 5	46.250	0.190	3.490	0.440
Promedio	52.974	0.202	3.784	0.390
Desviación	5.635	0.024	0.297	0.047
TPS Q 7,5'				
Probeta 1	50.120	0.190	3.650	0.280
Probeta 2	55.200	0.300	3.610	0.290
Probeta 3	49.980	0.190	3.560	0.300
Probeta 4	45.670	0.150	3.570	0.330
Probeta 5	56.700	0.190	3.500	0.270
Promedio	51.534	0.204	3.578	0.294
Desviación	4.442	0.056	0.056	0.023
TPS bent 2,5				
Probeta 1	45.260	0.190	2.440	0.150
Probeta 2	46.760	0.190	2.650	0.180
Probeta 3	45.100	0.300	2.200	0.150
Probeta 4	41.500	0.200	2.240	0.170

Probeta 5	36.660	0.190	2.050	0.150
Promedio	43.056	0.214	2.316	0.160
Desviación	4.065	0.048	0.233	0.014
TPS bent 5				
Probeta 1	42.000	0.300	2.350	0.160
Probeta 2	38.820	0.190	2.440	0.180
Probeta 3	44.970	0.190	2.610	0.170
Probeta 4	38.880	0.190	2.160	0.140
Probeta 5	36.640	0.180	2.600	0.180
Promedio	40.262	0.210	2.432	0.166
Desviación	3.252	0.050	0.188	0.017
TPS bent 7,5				
Probeta 1	59.400	0.400	2.740	0.170
Probeta 2	55.100	0.400	2.380	0.160
Probeta 3	49.800	0.300	2.660	0.190
Probeta 4	48.400	0.300	2.700	0.180
Probeta 5	42.300	0.300	2.280	0.170
Promedio	51.000	0.340	2.552	0.174
Desviación	6.543	0.055	0.208	0.011
TPS bentQ 2,5				
Probeta 1	47.090	0.190	2.840	0.170
Probeta 2	37.360	0.190	2.410	0.170
Probeta 3	29.010	0.130	2.390	0.190
Probeta 4	41.200	0.200	2.520	0.160
Probeta 5	29.860	0.150	2.240	0.180
Promedio	36.904	0.172	2.480	0.174

Desviación	7.654	0.030	0.225	0.011
TPS bentQ 5				
Probeta 1	44.220	0.070	2.550	0.140
Probeta 2	44.150	0.120	1.370	0.040
Probeta 3	48.700	0.300	2.000	0.120
Probeta 4	42.080	0.130	2.370	0.130
Probeta 5	42.130	0.130	2.140	0.130
Promedio	44.256	0.150	2.086	0.112
Desviación	2.693	0.087	0.452	0.041
TPS bentQ 7,5				
Probeta 1	40.390	0.190	2.010	0.150
Probeta 2	33.920	0.100	2.210	0.160
Probeta 3	34.130	0.060	2.370	0.160
Probeta 4	42.320	0.190	2.160	0.200
Probeta 5	25.000	0.080	1.550	0.150
Promedio	35.152	0.124	2.060	0.164
Desviación	6.790	0.062	0.313	0.021

7.2. Apéndice 2. Utilización del software ImageJ

El ejemplo se hará con una de las imágenes correspondientes a las muestras de TPS Bent obtenidas en el ensayo SEM descrito en la Sección 4.8.

Para llevar a cabo el análisis morfométrico de las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), se empleó el software ImageJ, ampliamente utilizado en el procesamiento y cuantificación de imágenes científicas. A continuación, se detalla el procedimiento aplicado para calibrar la escala y realizar mediciones de longitud.

En primer lugar, se abre en ImageJ la micrografía SEM correspondiente. Es requisito que la imagen contenga una barra de escala visible (por ejemplo, 30 μm), ya que esta será utilizada como referencia para establecer la relación píxel-longitud. Con la herramienta de línea (línea recta), se selecciona cuidadosamente la longitud de la barra de escala presente en la imagen (Figura 7.2). A continuación, se accede al menú **"Analyze" > "Set Scale"** y se introduce el valor real correspondiente a la distancia seleccionada (en este caso, 30 μm). También se debe especificar la unidad de medida utilizada (micrómetros, μm). Una vez confirmados los valores, el software queda calibrado, permitiendo realizar mediciones con unidades reales sobre la imagen (Figura 7.3).

Tras haber establecido la escala, las mediciones se pueden efectuar utilizando nuevamente la herramienta de línea. Cada trazo realizado sobre la imagen indicará la longitud real del objeto o estructura seleccionada. El resultado aparecerá en la ventana de resultados del programa, expresado en la unidad seleccionada (Figura 7.4). Este procedimiento se empleó para estimar dimensiones de partículas.

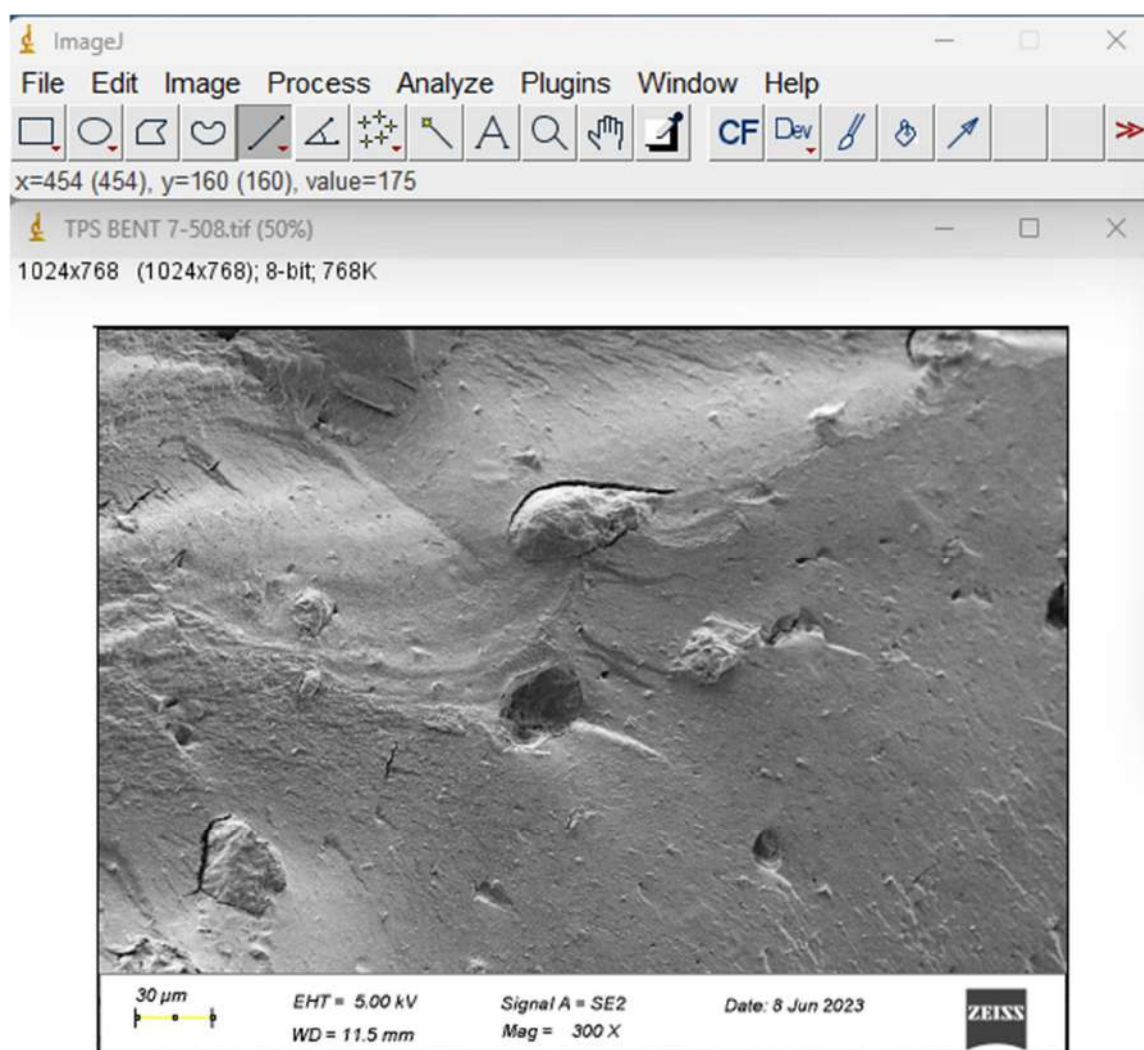


Figura 7.2: Selección de la barra de escala utilizando la herramienta de línea.

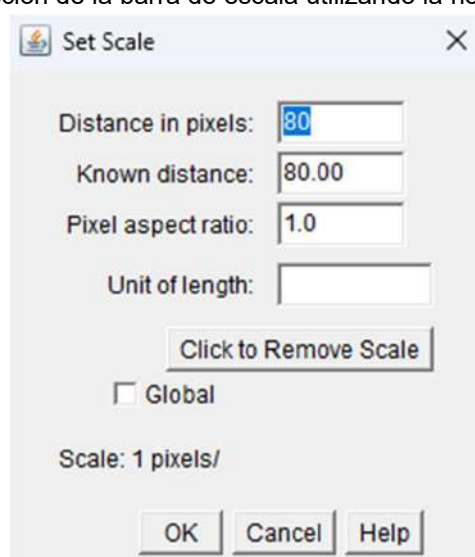


Figura 7.3: Ventana de configuración de escala en ImageJ (Set Scale).

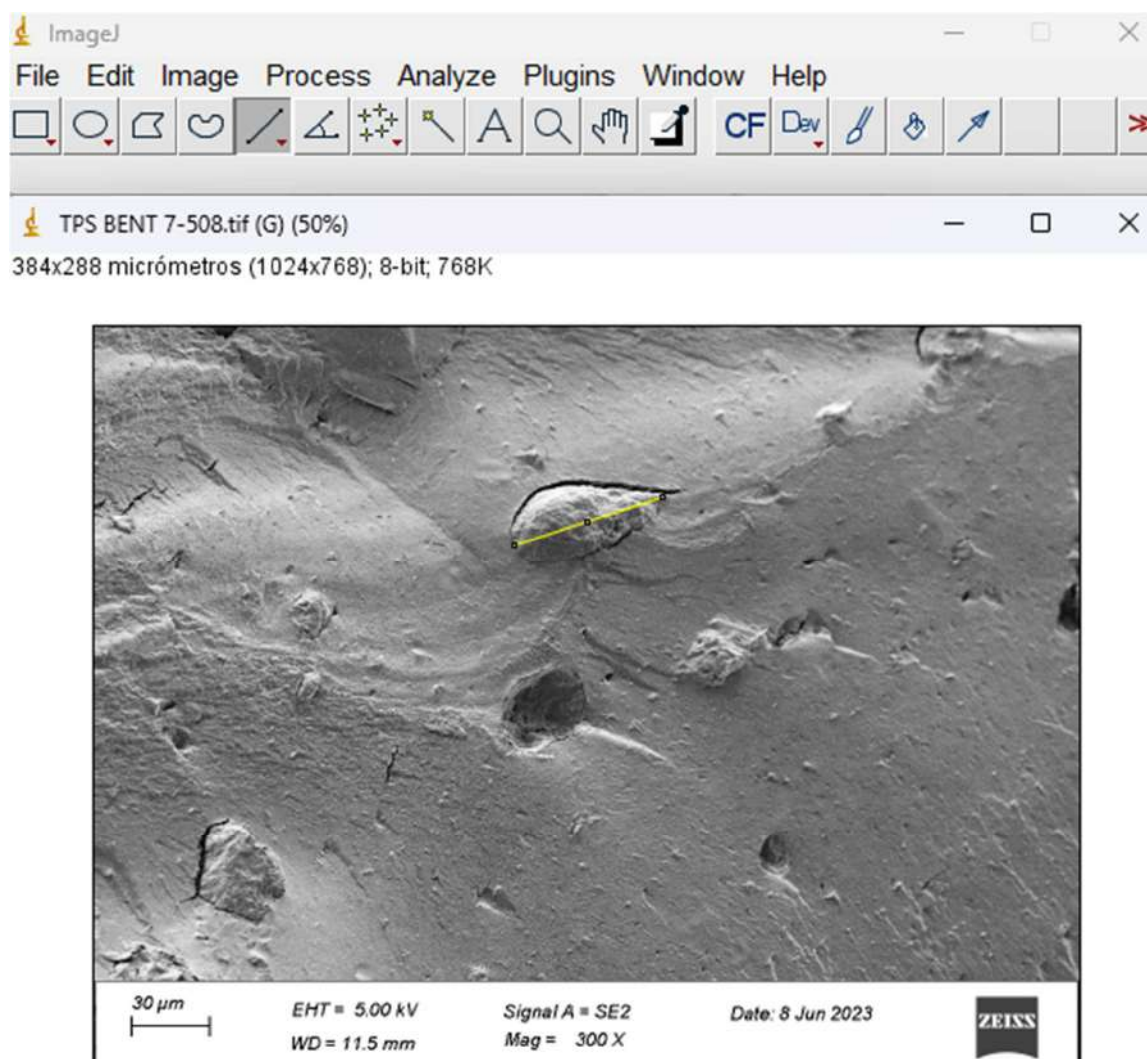


Figura 7.4: Ejemplo de medición realizada sobre la imagen calibrada.

7.3. Apéndice 3. Calendario de extracción de muestras para ensayo de biodegradabilidad

MAYO 2023

Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17 <i>Día 0</i>	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30 <i>Extracción 1</i>	31				

JUNIO 2023

Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
			1	2	3	4
5	6	7 <i>Extracción 2</i>	8	9	10	11
12	13	14	15	16 <i>Extracción 3</i>	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27 <i>Extracción 4</i>	28	29	30		

JULIO 2023

Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
					1	2
3	4 <i>Extracción</i> 5	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17 <i>Extracción</i> 6	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27 <i>Extracción</i> 7	28	29	30
31						

AGOSTO 2023

Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11 <i>Extracción</i> 8	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25 <i>Extracción</i> 9	26	27
28	29	30	31			

SEPTIEMBRE 2023

Lunes	Martes	Miércoles	Jueves	Viernes	Sábado	Domingo
				1	2	3
4 <i>Extracción</i> 10	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	

8. Bibliografía

- [1] OECD. Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060. 2024.
- [2] UNEP. Turning Off the Tap: How the world can end plastic pollution and create a circular economy. 2024.
- [3] Statista. Global plastic production volume 1950–2024. 2024.
- [4] Nature Communications. Plastics use by industrial sector in 2022: packaging, construction, automotive, etc. 2025.
- [5] Sangoquiza Caiza J, Zambrano Mendoza J, Subía García A, López Guerrero M, Racines-Jaramillo C, Pincay-Verdezoto J, Hwan C. Efecto del sistema de siembra en acolchado plástico sobre el comportamiento agronómico y rentabilidad de cuatro variedades de maíz en la Sierra del Ecuador. *Agroproductividad*. 2024;16(2):e3290. <https://doi.org/10.18272/aci.v16i2.3290>
- [6] Kasirajan S, Ngouajio M. Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review. *Agron Sustain Dev*. 2012;32(2):501–29. <https://doi.org/10.1007/s13593-011-0068-3>
- [7] Steinmetz Z, Wollmann C, Schaefer M, Buchmann C, David J, Troeger J, Schaumann GE. Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? *Sci Total Environ*. 2016;550:690–705.
- [8] Lamont WJ. Plastics: Modifying the microclimate for the production of vegetable crops. *HortTechnology*. 2005;15(3):477–81.
- [9] Martín-Closas L, Costa J, Pelacho AM. Agronomic effects of biodegradable films on crop and field environment. In: *Soil Degradable Bioplastics for a Sustainable Modern Agriculture*. 2008. p. 67–84.
- [10] Zribi W, Faci J, Aragüés R. Efectos del acolchado sobre la humedad, temperatura, estructura y salinidad de suelos agrícolas. *Información Técnica Económica Agraria*. 2011;107:148–62.

- [11] Martín-Closas L, Pelacho AM, Picuno P. Biodegradable plastic mulches: challenges and opportunities. SpringerBriefs Environ Sci. 2016.
- [12] Sintim HY, Flury M. Is biodegradable plastic mulch the solution to agriculture's plastic problem? Environ Sci Technol. 2017;51(3):1068–9.
- [13] Moreno R, Olayo R, Rios C, Morales J, Cruz GJ, Olayo MG. Chitosan-based biopolymeric materials modified by plasma treatment. J Phys Conf Ser. 2004;3:202–7. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/3/1/046>
- [14] Curvelo AAS, de Carvalho AJF, Agnelli JAM. Thermoplastic starch–cellulose fibers composites: Preliminary results. Carbohydr Polym. 2001;45(2):183–8. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00294-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00294-4)
- [15] Adler MS, Capiel J. Desarrollo de acolchados agrícolas biodegradables [Trabajo final de grado]. Mar del Plata (AR): Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería; 2022. 76 p.
- [16] Parisi C, Vigani M, Rodríguez-Cerezo E. Agricultural Nanotechnologies: What Are the Current Possibilities? Nano Today. 2015;10(2):124–7.
- [17] Khot LR, Sankaran S, Maja JM, Ehsani R, Schuster EW. Applications of Nanomaterials in Agricultural Production and Crop Protection: A Review. Crop Prot. 2012;35:64–70.
- [18] Shogren RL, Doane WM, Garlotta D, Lawton JW, Willett JL. Biodegradable starch-based plastic materials: Past, present, and future. Adv Polym Sci. 1993;157:1–41. https://doi.org/10.1007/3-540-45614-7_1
- [19] Tharanathan RN. Biodegradable films: Past, present and future. Trends Food Sci Technol. 2003;14(3):71–8. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00280-7)
- [20] Tharanathan RN. Biodegradable films and composite coatings. Trends Food Sci Technol. 2005;14(3):79–7.
- [21] Tester RF, Karkalas J, Qi X. Starch—composition, fine structure and architecture. J Cereal Sci. 2004;39(2):151–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>

- [22] Ojeda T. Polymers and the Environment. In: Polymer Science. 2013. <https://doi.org/10.5772/51057>
- [23] Buleon A, Colonna P, Planchot V, Ball S. Starch granules: structure and biosynthesis. *Int J Biol Macromol*. 1998;23(2):85–112. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(98\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00040-3)
- [24] Merino D. Desarrollo de bioinsumos para su aplicación en la agricultura moderna [tesis doctoral]. Universidad Nacional de Mar del Plata; 2019.
- [25] Shogren RL, Doane WM, Garlotta D, Lawton JW, Willett JL. Biodegradable starch-based plastic materials: Past, present, and future. *Adv Polym Sci*. 1993;157:1–41. https://doi.org/10.1007/3-540-45614-7_1
- [26] Lourdin D, Putaux JL, Potocki-Véronèse G, Chevigny C, Rolland-Sabaté A, Buléon A. Crystalline Structure in Starch. In: *Starch: Metabolism and Structure*. Tokyo: Springer Japan; 2015. p. 61–90.
- [27] Imam SH, Wood DF, Abdelwahab MA, Chiou B-S, Williams TG, Glenn GM, Orts WJ. Starch Chemistry, Microstructure, Processing, and Enzymatic Degradation. In: Ahmed J, Tiwari B, Imam S, Rao M, editors. *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites: Chemistry, Processing, and Applications*. 2012. p. 5–32.
- [28] Avérous L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *J Macromol Sci Part C Polym Rev*. 2004;44(3):231–74. <https://doi.org/10.1081/MC-200030622>
- [29] Hulleman SHD, Knoop RJI, Van der Vegt AK. Structure and mechanical properties of starch-based plastics plasticized with glycerol. *Starch-Stärke*. 1998;50(5):198–203. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-379X\(199805\)50:5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199805)50:5)
- [30] Averous L, Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydr Polym*. 2004;56(2):111–22. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.11.015>
- [31] Park HM, Li X, Jin CZ, Park CY, Cho WJ, Ha CS. Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids. *Macromol Mater Eng*. 2003;288(7):553–8. <https://doi.org/10.1002/mame.200390057>

- [32] Aouada FA, Mattoso LHC, Longo E. New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch–montmorillonite nanocomposites. *Carbohydr Polym.* 2011;85(3):725–30. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.05.006>
- [33] Chen J, Wang X, Long Z, Wang S, Zhang J, Wang L. Preparation and performance of thermoplastic starch and microcrystalline cellulose for packaging composites: Extrusion and hot pressing. *Int J Biol Macromol.* 2022;194:384–92.
- [34] Tomé LC, Fernandes SCM, Sadocco P, Causio J, Silvestre AJD, Neto CP, Freire CSR. Antibacterial thermoplastic starch-chitosan based materials prepared by melt-mixing. CICECO, Departamento de Química, Universidade de Aveiro; 2012.
- [35] Giannandrea T, Benjamin J, Torres Nicolini A, Alvarez VA, Mansilla AY, Ollier Primiano RP. Pilot scale production of functionalized nanoclays for sustainable agricultural applications: process scale up and optimization. *J Mater Sci.* 2025; [en prensa].
- [36] Salem KS, Kasera NK, Rahman MA, Jameel H, Habibi Y, Eichhorn SJ, French AD, Pal L, Lucia LA. Comparison and evaluation of methods for determining cellulose crystallinity. *Chem Soc Rev.* 2023;52(17):6417–46. <https://doi.org/10.1039/D2CS00569G>
- [37] Talja RA, Helén H, Roos YH, Jouppila K. Effect of glycerol, water, and amylose content on physical properties of extruded films made from potato starch. *Carbohydr Polym.* 2007;69(2):288–95. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.10.003>
- [38] Dean K, Yu L, Wu DY. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Polym Int.* 2007;56(2):250–6. <https://doi.org/10.1002/pi.2137>
- [39] Wang N, Zhang X, Han N, Bai S. Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *J Appl Polym Sci.* 2008;139(4):51419.
- [40] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: An Overview. *Appl Clay Sci.* 1999;15(1-2):11–29. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00017-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00017-4)
- [41] Sinha Ray S, Okamoto M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Prog Polym Sci.* 2003;28. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>

- [42] Manias E, Chen H, Krishnamoorti R, Genzer J, Kramer EJ, Giannelis EP. Intercalation kinetics of long polymers in 2 nm confinements. *Macromolecules*. 2000;33:7955–66.
- [43] Chivrac F, Pollet E, Schmutz M, Avérous L. New approach to elaborate exfoliated starch-based nanobiocomposites. *Biomacromolecules*. 2008;9:896–900.
- [44] Darder M, Colilla M. Biopolymer–clay nanocomposites. *Chem Mater*. 2003;15(20):3774–80. <https://doi.org/10.1021/cm034226+>
- [45] Liu F, Qin B, He L, Song R. Novel starch/chitosan blending membrane: Antibacterial, permeable and mechanical properties. *Carbohydr Polym*. 2009;75(3):367–71. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.07.039>
- [46] Krystyjan M, Khachatryan G, Grabacka M, Krzan M, Witczak M, Grzyb J, Woszczak L. Physicochemical, bacteriostatic, and biological properties of starch/chitosan polymer composites modified by graphene oxide, designed as new bionanomaterials. *Polymers*. 2021;13(14):2327. <https://doi.org/10.3390/polym13142327>
- [47] Xu YX, Kim KM, Hanna MA, Nag D. Chitosan-starch composite film: Preparation and characterization. *Ind Crops Prod*. 2005;21:185–92.
- [48] Ma X, Chang PR, Yu J. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Carbohydr Polym*. 2009;76(3):369–75. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.017>
- [49] Ortega-Toro R, M A, O P, Chiralt A. Thermoplastic starch films. Influence of incorporation of hydroxypropyl-methyl-cellulose and citric acid. *Biotechnol Sect Agropecu Agroind*. 2014;12:134–41.
- [50] Ghani S, Bakar A, Samsudin S. Mechanical and physical properties of chitosan-compatible montmorillonite-filled tapioca starch nanocomposite films. *J Plast Film Sheet*. 2015;32. <https://doi.org/10.1177/8756087915590189>
- [51] Goheen SM, Wool RP. Degradation of polyethylene starch blends in soil. *J Appl Polymer Sci*. 1991;42:2961–2701.

- [52] Daza Orsini SM, Parra Aparicio GP. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) para análisis de muestras de harina de trigo, fécula de maíz y almidón de yuca. *Revista de la Universidad de La Guajira*. 2021;17(1):120–31.
- [53] Torres M, García R, Cruz A. Obtención y caracterización estructural y funcional de almidón acetilado de malanga (*Colocasia esculenta* Schott). *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*. 2017;6:905.
- [54] Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*. 2003;31(1):1–10.
- [55] De Bravo YO, Gómez C, De Ramírez I. Análisis por espectroscopia infrarroja de algunas arcillas colombianas. *Revista Colombiana de Química*. 1980;10(1):45–52.
- [56] Liu Z, Uddin MA, Sun Z. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2011;79(5):1013–6.
- [57] Castrillo N, Mercado A, Volzone C. Influencia del calcio en la retención de humedad por arcilla. *Matéria (Rio de Janeiro)*. 2018;23.
- [58] Cordero A, Sierra J, Ruiz J, Alvarez I. Actividad antibacteriana de soluciones ácidas de quitosano obtenido de exoesqueleto de camarón. *Revista Colombiana de Biotecnología*. 2014;16:104–10.
- [59] Cusihuamán Noa S, et al. Caracterización por técnicas espectroscópicas del O-Carboximetil quitosano obtenido por derivatización del quitosano. *Rev Soc Quím Perú*. 2018;84(2):204–16.
- [60] Rodríguez Hamamura N, Valderrama Negrón A, Alarcón Caverro H, López Milla A. Preparación de partículas de quitosano reticuladas con tripolifosfato y modificadas con polietilenglicol. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 2010;76(4):336–54.
- [61] Oh SY, Yoo DI, Shin Y, Kim HC, Kim HY, Chung YS, et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydr Res*. 2005;340:2376–91.

- [62] Gwon JG, Lee SY, Doh GH, Kim JH. Characterization of chemically modified wood fibers using FTIR spectroscopy for biocomposites. *J Appl Polym Sci*. 2010;116:3212–9.
- [63] Baruah J, Deka RC, Kalita E. Greener production of microcrystalline cellulose (MCC) from *Saccharum spontaneum* (Kans grass): Statistical optimization. *Int J Biol Macromol*. 2020;154:672–82.
- [64] Panaitescu D, Vizireanu S, Stoian S, Nicolae CA, Gabor R, Damian C, et al. Poly(3-hydroxybutyrate) modified by plasma and TEMPO-oxidized celluloses. *Polymers*. 2020;12:1510.
- [65] Seligra PG, Medina Jaramillo C, Famá L, Goyanes S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydr Polym*. 2016;138:66–74.
- [66] Bourtoom T, Chinnan MS. Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. *LWT - Food Sci Technol*. 2008;41(9):1633–41.
- [67] Dang KM, Yoksan R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydr Polym*. 2015;115:575–81.
- [68] Balla B, Bartos A, Kun D, Csiszár E, Móczó J, Fekete E. Improving mechanical and water sorption properties of thermoplastic starch by incorporating chitosan filler. *Polymer Testing*. 2021;101:107278.
- [69] Xiong J, Li Q, Shi Z, Ye J. Interactions between wheat starch and cellulose derivatives in short-term retrogradation: Rheology and FTIR study. *Food Res Int*. 2017;100(Part 1):858–63.
- [70] Singh V, Ali SZ, Somashekar R, Mukherjee PS. Nature of crystallinity in native and acid modified starches. *Int J Food Prop*. 2006;9:845–54.
- [71] Köksel H, Şahbaz F, Özboy Ö. The influence of wheat drying temperatures on the birefringence and X-ray diffraction patterns of wet harvested wheat starch. *Cereal Chem*. 1993;70(4):481–3.
- [72] Arık Kibar A, Gonenc I, Us F. Gelatinization of waxy, normal and high amylose corn starches. *GIDA*. 2010;35:237–44.

- [73] Bodîrlău R, Teacă CA, Spiridon I, Tudorachi N. Effects of chemical modification on the structure and mechanical properties of starch-based biofilms. *Monatshefte für Chemie*. 2011;143:65–73.
- [74] Dome K, Podgorbunskikh E, Bychkov A, Lomovsky O. Changes in the crystallinity degree of starch having different types of crystal structure after mechanical pretreatment. *Polymers*. 2020;12(3):641.
- [75] Liu Z, Uddin MA, Sun Z. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2011;79(5):1013–6.
- [76] Cuevas J, Cabrera MÁ, Fernández C, Mota-Heredia C, Fernández R, Torres E, et al. Bentonite powder XRD quantitative analysis using Rietveld refinement: Revisiting and updating bulk semiquantitative mineralogical compositions. *Minerals*. 2022;12(6):772.
- [77] Hebbar R, Isloor AM, Prabhu B, Inamuddin, Asiri AM, Ismail AF. Removal of metal ions and humic acids through polyetherimide membrane with grafted bentonite clay. *Sci Rep*. 2018;8:9861.
- [78] Kumar S, Dutta PK, Koh J. A physiocochemical and biological study of novel chitosan-chloroquinoline derivative for biomedical applications. *Int J Biol Macromol*. 2011;49(3):356–61.
- [79] Yahya MZA, Harun MKM, Ali AMM, Mohammat MF, Hanafiah MAKM, Ibrahim SC, et al. XRD and surface morphology studies on chitosan-based film electrolytes. *J Appl Sci*. 2006;6:3150–4.
- [80] Morsy M, Khaled M, Aryn H, El Ebissy A, Salah A, Youssef M. Synthesis and characterization of freeze dryer chitosan nanoparticles as multifunctional eco-friendly finish for fabricating easy care and antibacterial cotton textiles. *Egyptian J Chem*. 2019.
- [81] Kumar S, Koh J. Physiochemical, optical and biological activity of chitosan-chromone derivative for biomedical applications. *Int J Mol Sci*. 2012;13(5):6102–16.
- [82] Wan Daud WR, Haafiz MKM, Seenii A. Cellulose phosphate from oil palm biomass as potential biomaterials. *BioResources*. 2011;6(2):1719–40.

- [83] Ardizzzone S, Dioguardi FS, Mussini T, Mussini PR, Rondinini S, Vercelli B, et al. Microcrystalline cellulose powders: Structure, surface features and water sorption capability. *Cellulose*. 1999;6(1):57–69.
- [84] Filho GR, Assunção RMN, Vieira JG, Meireles CS, Cerqueira DA, Barud HS, et al. Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. *Polymer Degrad Stabil*. 2007;92(2):205–10.
- [85] Suflet DM, Chitanu GC, Popa VI. Phosphorylation of polysaccharides: New results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose. *React Funct Polym*. 2006;66(11):1240–9.
- [86] Monvisade P, Siriphannon P. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption. *Appl Clay Sci*. 2009;42(3–4):427–31.
- [87] Darder M, Colilla M, Ruiz-Hitzky E. Biopolymer–clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chem Mater*. 2003;15(20):3774–80.
- [88] Han YS, Lee SH, Choi KH, Park I. Preparation and characterization of chitosan–clay nanocomposites with antimicrobial activity. *J Phys Chem Solids*. 2010;71(4):464–7.
- [89] Darder M, Colilla M, Ruiz-Hitzky E. Chitosan–clay nanocomposites: Application as electrochemical sensors. *Appl Clay Sci*. 2005;28(1–4):199–208.
- [90] Ahmad Kuthi FA, Norzali NRA, Badri KH. Thermal characteristics of microcrystalline cellulose from oil palm biomass. *Malays J Anal Sci*. 2016;20(6):1323–31.
- [91] Ibrahim I, Osman AF, Ping T. Effects of ultrasonication process on crystallinity and tear strength of thermoplastic starch/cellulose biocomposites. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2019;701(1):012045.
- [92] Teixeira EM, Lotti C, Corre AC, Teodoro KBR, Marconcini JM, Mattoso LHC. Thermoplastic corn starch reinforced with cotton cellulose nanofibers. *J Appl Polym Sci*. 2010.
- [93] Magalhães NF, Andrade CT. Thermoplastic corn starch/clay hybrids: Effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydr Polym*. 2009;75(4):712–8.

- [94] Dang KM, Yoksan R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Carbohydr Polym.* 2014;115:575–81.
- [95] Mendes J, Paschoalin RT, Carmona V, Neto A, Pinheiro A, Marconcini JM, et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydr Polym.* 2015;137:373–81.
- [96] Singh V, Ali SZ, Somashekar R, Mukherjee PS. Nature of crystallinity in native and acid modified starches. *Int J Food Prop.* 2006;9(4):845–54.
- [97] Shi R, Liu Q, Ding T, Han Y, Zhang L, Chen D. Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. *J Appl Polym Sci.* 2006.
- [98] Lai D, Osman A, Adnan S, Ibrahim I, Sandu A, Rahim S, et al. The role of natural hybrid nanobentonite/nanocellulose in enhancing the water resistance properties of the biodegradable thermoplastic starch. *e-Polymers.* 2023;23(1):20230014.
- [99] Xu Y. Chitosan/starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products.* 2004;21.
- [100] Othman SH, Ronzi NDA, Shapi'i RA, Dun M, Ariffin SH, Mohammed MAP. Biodegradability of starch nanocomposite films containing different concentrations of chitosan nanoparticles in compost and planting soils. *Coatings.* 2023;13(4):777.
- [101] Dome K, Podgorbunskikh E, Bychkov A, Lomovsky O. Changes in the crystallinity degree of starch having different types of crystal structure after mechanical pretreatment. *Polymers.* 2020;12(3):641.
- [102] Castañeda-Niño J, Mina J, Solanilla Duque JF. Effect of cellulose nanofibers and plantain peel fibers on mechanical, thermal, physicochemical properties in bio-based composites storage time. *Results Eng.* 2025;25:104185.
- [103] Carmona V, Campos A, Marconcini J, Mattoso LH. Kinetics of thermal degradation applied to biocomposites with TPS, PCL and sisal fibers by non-isothermal procedures. *J Therm Anal Calorim.* 2014;115.
- [104] Shanks RA, Gunaratne LMWK. Gelatinization and retrogradation of thermoplastic starch characterized using modulated temperature differential scanning calorimetry. *J Therm Anal Calorim.* 2011;106:93.

- [105] Luo T, Yang C, Zhang K, Lin Y, Cheng F, Zhou M, et al. Synthesis and characterization of methyltetrahydrophthalic anhydride esterified corn starch by wet method. *Materials Express*. 2021;11:1223–30.
- [106] Liu X, Yu L, Liu H, Chen L, Li L. In situ thermal decomposition of starch with constant moisture. *Polymer Degrad Stabil*. 2008;93:260–2.
- [107] Singla P, Mehta R, Upadhyay S. Clay modification by the use of organic cations. *Green and Sustainable Chemistry*. 2012;2.
- [108] Torres D, Villarroel-Rocha J, Gutarra A, Barrera D, Sapag K. Efectos de la temperatura de calcinación y la carga de carboximetilcelulosa de sodio en la síntesis de nuevas espumas de cerámica de bentonita. *Avances Investigación en Ingeniería*. 2017;14:133.
- [109] Nieto J, Peniche-Covas C, Padro G. Characterization of chitosan by pyrolysis-mass spectrometry, thermal analysis and differential scanning calorimetry. *Thermochim Acta*. 1991;176:63–8.
- [110] Wang Z, Yu J, Zhang L, Zhou Y, Yang Y, Jin Y. Cellulose laurate ester aerogel as a novel absorbing material for removing pollutants from organic wastewater. *Cellulose*. 2017;24:5535–49.
- [111] Corazzari I, Nisticò R, Turci F, Faga MG, Franzoso F, Tabasso S, et al. Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity. *Polymer Degrad Stabil*. 2015;112:1–9.
- [112] Dony P, Berzin F. Thermogravimetric, morphological and infrared analysis of blends involving thermoplastic starch and poly(ethylene-co-methacrylic acid) and its ionomer form. *Molecules*. 2023;28(11):4519.
- [113] Rivas P, Fernández AM, Villar MV, García M, Missana T, Martín PL, et al. Propiedades y estabilidad fisico-química de la Bent española de referencia ENRESA-2000: Comportamiento de la Bent (Versión 1) (Informe técnico CIEMAT/DIAE/54241/5/99). CIEMAT. 1999.
- [114] Bergaya F, Lagaly G. *Handbook of Clay Science*. Vol 5. Elsevier; 2013.

- [115] Pech S, Dzul-Cervantes M, Rosado J, Chim-Chi Y, Rios-Soberanis C, Cuevas Z, et al. Effect of clays incorporation on properties of thermoplastic starch/clay composite bio-based polymer blends. *Sci Rep.* 2024;14.
- [116] Abdullah AH, Putri OD, Fikriyyah A, Nissa R, Intadiana S. Effect of microcrystalline cellulose on characteristics of cassava starch-based bioplastic. 2020.
- [117] Chiou BS, Wood D, Yee E, Imam SH, Glenn GM, Orts WJ. Extruded starch–nanoclay nanocomposites: Effects of glycerol and nanoclay concentration. *Polym Eng Sci.* 2007;47(11):1898–904.
- [118] Yumang Z, Yongheng W, Chengyu W, et al. Optimization of preparation conditions and performance of a new degradable soil water retaining agent. *Sci Rep.* 2024;14:11414.
- [119] Akter N, Khan RA, Tuhin MO, et al. Thermomechanical, barrier, and morphological properties of chitosan-reinforced starch-based biodegradable composite films. *J Thermoplast Compos Mater.* 2012;27(7):933–48.
- [120] Bof MJ, Zambón Y, García MA, Locaso D. Películas compuestas a base de almidón y quitosano: formulación y caracterización. In: *International Conference on Food Innovation (FoodInnova)*. 2014.
- [121] Jeencham R, Chiaoketwit N, Numpaisal P, Ruksakulpiwat Y. Study of biocomposite films based on cassava starch and microcrystalline cellulose derived from cassava pulp for potential medical packaging applications. *Appl Sci.* 2024;14(10):4242.
- [122] Yao D, Charlemagne N, Degbeu C, Fabrice A, Marianne S. Starch-based edible films of improved cassava varieties Yavo and TMS reinforced with microcrystalline cellulose. *Heliyon.* 2021;7.
- [123] Amin A, Mohd Sauid S, Musa M, Hamid K. The effect of glycerol content on mechanical properties, surface morphology and water absorption of thermoplastic films from *tacca leontopetaloides* starch. *Jurnal Teknologi.* 2017;79. doi:10.11113/jt.v79.11327.
- [124] Pang MM, Pun MY, Ishak MZA. Degradation studies during water absorption, aerobic biodegradation, and soil burial of biobased thermoplastic starch from agricultural waste/polypropylene blends. *J Appl Polym Sci.* 2013;1–9.

- [125] Dang KM, Yoksan R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan. *Int J Biol Macromol*. 2015;74:343–350. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.11.024.
- [126] Baek MJ, Park JH, Nguyen DT, Kim D, Kim J, Kang IM, Kim DD. Bentonite as a water-insoluble amorphous solid dispersion matrix for enhancing oral bioavailability of poorly water-soluble drugs. *J Control Release*. 2023;363:525–535.
- [127] Kampeerappun P, Aht-ong D, Pentrakoon D, et al. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydr Polym*. 2007;67:155–163.
- [128] González-Seligra P, Guz L, Yepes OO, et al. Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. *LWT Food Sci Technol*. 2017;84:520–528. doi:10.1016/j.lwt.2017.06.027.
- [129] Bertuzzi MA, Armada M, Gottifredi JC. Physicochemical characterization of starch based films. *J Food Eng*. 2007;82(1):17–25. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.12.016.
- [130] Oakley P. Reducing the water absorption of thermoplastic starch processed by extrusion [thesis]. University of Toronto; 2010.
- [131] Gáspár M, Benke Z, Dogossy G, Réczey K, Czigány T. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polym Test*. 2005;24(6):729–735. doi:10.1016/j.polymertesting.2005.03.005.
- [132] Funke U, Bergthaller W, Lindhauer MG. Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Starch-Stärke*. 1998;50(11–12):476–483.
- [133] Slavutsky A, Bertuzzi M, Armada M. Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. *Braz J Food Technol*. 2012;15:208–218. doi:10.1590/S1981-67232012005000014.
- [134] Mansour G, Zoumaki M, Marinopoulou A, Tzetzis D, Prevezanos M, Raphaelides SN. Characterization and properties of non-granular thermoplastic starch–clay biocomposite films. *Carbohydr Polym*. 2020;245:116629.
- [135] Dufresne A, Vignon MR. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*. 1998;31(8):2693–2696.

- [136] Passaretti M, Ninago M, López O, Ciolino A, Vega D, Villar M. Efecto de la adición de Bent sobre las propiedades ópticas de diferentes materiales compuestos poliméricos. *Matéria* (Rio de Janeiro). 2018;23. doi:10.1590/s1517-707620180002.0429.
- [137] Zhang C, Wei X, Zhang C, Li Y, Sheng Y, Peng S. Study on preparation of polymer-modified bentonite and sand mixtures based on osmotic pressure principle. *Materials* (Basel). 2022;15(10):3643. doi:10.3390/ma15103643.
- [138] Menossi M, Salcedo F, Capiel J, Adler M, Alvarez VA, Ludueña LN. Effect of starch initial moisture on thermoplastic starch film properties and its performance as agricultural mulch film. *J Polym Res*. 2022;29:285.
- [139] Chen J, Wang X, Long Z, Wang S, Zhang J, Wang L. Preparation and performance of thermoplastic starch and microcrystalline cellulose for packaging composites: extrusion and hot pressing. *Int J Biol Macromol*. 2020;165(Pt B):2295–2302.
- [140] Panaitescu D, Frone A, Ghiurea M, Spataru C, Radovici C, Iorga M. Properties of polymer composites with cellulose microfibrils. In: 2011. p. 10.5772/14682.
- [141] Torres FG, Troncoso OP, Torres C, Díaz DA, Amaya E. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *Int J Biol Macromol*. 2011;48(4):603–606. doi:10.1016/j.ijbiomac.2011.01.026.
- [142] Merino D, Mansilla AY, Casalengué CA, Alvarez VA. Effect of nanoclay addition on the biodegradability and performance of starch-based nanocomposites as mulch films. *J Polym Environ*. 2019;27(9):1959–1970. doi:10.1007/s10924-019-01483-2.
- [143] Chuayjuljit S, Hosililak S, Athisart A. Thermoplastic cassava starch/sorbitol-modified montmorillonite nanocomposites blended with low density polyethylene: Properties and biodegradability study. *J Mater Min*.
- [144] Merino D, Mansilla AY, Casalengué CA, Alvarez VA. Preparation, characterization, and in vitro testing of nanoclay antimicrobial activities and elicitor capacity. *J Agric Food Chem*. 2018. doi:10.1021/acs.jafc.8b00049.
- [145] Tănase EE, Spiridon I, Ciolacu D. Biodegradability and compostability of some food packaging materials. *Cellulose Chem Technol*. 2014;48(9–10):825–834.

- [146] Elsabee MZ, Abdou ES. Chitosan based edible films and coatings: A review. *Mater Sci Eng C*. 2013;33(4):1819–1841. doi:10.1016/j.msec.2013.01.010.
- [147] Kong M, Chen XG, Xing K, Park HJ. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review. *Int J Food Microbiol*. 2010;144(1):51–63. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2010.09.012.
- [148] Rabea EI, Badawy MET, Stevens CV, Smagghe G, Steurbaut W. Chitosan as antimicrobial agent: Applications and mode of action. *Biomacromolecules*. 2003;4(6):1457–1465. doi:10.1021/bm034130m.
- [149] Silva SS, Popa EG, Gomes ME, Reis RL. Chitosan-based hydrogels for tissue engineering and regenerative medicine. In: *Chitosan Based Biomaterials*. Woodhead Publishing; 2018. p. 137–163.
- [150] Goy RC, Britto DD, Assis OBG. A review of the antimicrobial activity of chitosan. *Polímeros*. 2009;19(3):241–247.
- [151] Kusmono AI. Water sorption, antimicrobial activity, and thermal and mechanical properties of chitosan/clay/glycerol nanocomposite films. *Heliyon*. 2019;5(8):e02342. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e02342.
- [152] Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). Manual de producción de hortalizas bajo cubierta. Estación Experimental Agropecuaria La Consulta. 2012. Disponible en: https://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-manual_de_produccion_de_hortalizas_bajo_cubierta.pdf
- [153] AFNOR. Plastiques — Films de paillage biodégradables thermoplastiques pour utilisation en agriculture et horticulture — Exigences et méthodes d'essai (NF EN 17033). Association Française de Normalisation; 2018.
- [154] Redagícola. El uso de plásticos en el agro se reinventa a nivel planetario. [Internet]. [citado 2025]. Disponible en: <https://redagricola.com/el-uso-de-plasticos-en-el-agro-se-reinventa-a-nivel-planetario/>
- [155] Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP). Anuario estadístico de la industria plástica: Actualización 2021. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: CAIP; 2021.

[156] Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC). Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas 2022. Resultados definitivos. 2023. Disponible en: <https://www.indec.gob.ar/indec/web/Nivel4-Tema-2-41-165>

[157] Yangzhou Lianhe Chemical Machinery Co., Ltd. 500L 1000L stainless steel mixing tank. [Internet]. [citado 2025 Abr 16]. Disponible en: http://en.lhhgjx.cn/products_details/38.html

[158] Ruian Enoch Plastic Machinery Co., Ltd. (s.f.). Advanced configuration Three Layers Agricultural Film and Geomembrane Film Blowing line. Disponible en: <https://www.goldsupplier.com/provide/p120245643.html>

[159] Peletizadoras.net. Peletizadora PLT2000. [Internet]. [citado 2025 Abr 17]. Disponible en: https://peletizadoras.net/catalogo/equipos-industriales/equipos_individuales/peletizadora-plt2000/

[160] Zonaprop. Terreno en venta barrio El Gaucho. [Internet]. [citado 2025 May 13]. Disponible en: <https://www.zonaprop.com.ar/propiedades/clasificado/vecltrin-terreno-en-venta-barrio-el-gaucho-55640594.html>

[161] LEA Risk. Calculador de seguros. [Internet]. [citado 2025 May 13]. Disponible en: <https://www.learisk.com/calculador>

[162] Cátedra de Ingeniería económica, Facultad de Ingeniería, UNMdP. 2022.

[163] Lylonline. Almidón de maíz x 25kg Buffalo. [Internet]. [citado 2025 May 13]. Disponible en: <https://www.lylonline.com.ar/productos/almidon-de-maiz-x-25kg-buffalo/>

[164] Onelab. Glicerol puro x 1000 ml. [Internet]. [citado 2025 May 13]. Disponible en: https://www.onelab.com.ar/glicerol-pur0-x-1000-ml?gad_source=1&gclid=Cj0KCQjwzYLABhD4ARIsALySuCSucWRft0yC0LmxgaUWgthjg5N7VFGrt0iCLK_vEfyTcEmKXi7XyVEaAgKpEALw_wcB

[165] Mercado Libre. Agua destilada por 1000 lts. [Internet]. Disponible en: <https://listado.mercadolibre.com.ar/agua-destilada-por-1000-lts>

[166] Mercado Libre. Ácido cítrico. [Internet]. Disponible en: <https://listado.mercadolibre.com.ar/acido-citrico>

[167] Droguería Saporiti. Productos. [Internet]. Disponible en: <https://drogueriasaporiti.com.ar/productos/>

[168] Federación Argentina de Trabajadores de Industrias Químicas y Petroquímicas (FATIQuYP). Convenio Colectivo de Trabajo 77/89 – Anexo III: Escala salarial vigente desde el 01/04/2025 al 30/04/2025. 2025. Disponible en: <https://federacionquimica.org.ar/acuerdos/>

[169] Camuzzi Gas. Inicio. [Internet]. Disponible en: <https://www.camuzzigas.com/>

[170] Empresa Distribuidora de Energía Atlántica S.A. (EDEA). Cuadro tarifario – Abril 2024. 2024. Disponible en: <https://www.edeaweb.com.ar/wp-content/uploads/2024/04/EDEA-Cuadro-tarifario-Abril.pdf>

[171] Alibaba. Polypropylene pellets price. [Internet]. [citado 2025 Abr 24]. Disponible en: <https://spanish.alibaba.com/g/polypropylene-pellets-price.html>

[172] Alibaba. Polystyrene PS pellet. [Internet]. [citado 2025 Abr 24]. Disponible en: <https://spanish.alibaba.com/g/polystyrene-ps-pellet.html>

[173] Made-in-China. PP Recycled Pellet Price. [Internet]. [citado 2025 Abr 24]. Disponible en: https://es.made-in-china.com/tag_search_product/Pp-Recycled-Pellet-Price_younrgon_1.html

[174] Consejo Profesional de Ciencias Económicas de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (CPCECABA). Alícuotas del impuesto a las ganancias aplicables a personas jurídicas. [Internet]. [citado 2025 May 13]. Disponible en: <https://trivia.consejo.org.ar/ficha/512908-alicuotas-del-impuesto-a-las-ganancias-aplicables-a-personas-juridicas>