

Influencia del tiempo de almacenamiento en las propiedades estructurales de un almidón termoplástico de yuca (TPS)

Jose H. Mina^{*§}, Alex Valadez^{**}, Pedro J. Herrera-Franco^{**}, Tanit Toledano^{**}

^{*} Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle

^{**} Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. (CICY), México.

§ johermin@univalle.edu.co

(Recibido: Septiembre 25 de 2009 - Aceptado: Diciembre 01 de 2009)

Resumen

En este trabajo se estudia el cambio temporal en las propiedades estructurales de un almidón termoplástico de yuca (TPS). Las muestras se secaron a 60 °C por 12 horas y se almacenaron en un desecador a 25 °C y 54 % de humedad relativa. Se evaluaron las propiedades mecánicas y fisicoquímicas del material a diferentes tiempos. Con el proceso de plastificación del almidón se generó una masa predominantemente amorfa evidenciada por SEM, XRD y FTIR. Así mismo, con XRD se revelan vestigios de cristalinidad residual tipo C y la formación de una nueva fase cristalina tipo V_H , debida a la orientación inducida con la plastificación. Iniciando el acondicionamiento, la resistencia a tensión disminuye y la deformación aumenta, mientras que en una etapa posterior el comportamiento del material se invierte. Durante todo el almacenamiento hay aumentos graduales del índice de cristalinidad, determinado por la razón de alturas de las bandas FTIR (1047 y 1022 cm^{-1}) asociadas a componentes cristalinos y amorfos del TPS. Los resultados sugieren que simultáneamente coexisten dos procesos opuestos: la re-cristalización (retrogradación) que rigidiza el material y la plastificación que lo ablanda, predominando este último mecanismo a edades cortas e invirtiéndose para tiempos mayores.

Palabras Claves: Almidón termoplástico, Almidón de yuca, Retrogradación, Recristalización, Polímeros biodegradables.

MATERIALS ENGINEERING

Effects of storage time on the structural properties of a thermoplastic cassava starch

Abstract

Changes in structural properties of thermoplastic cassava starch (TPS) under controlled humidity and temperature conditions were studied. The samples were dried at 60 °C for 12 hours and stored at 25 °C and 54 % relative humidity. The tensile and physicochemical properties at several time intervals were determined. An amorphous mass was obtained during plasticization process (corroborated by SEM, XRD and FTIR analysis). The XRD also shows evidence of residual type C crystallinity and the formation of a new crystalline phase type V_H due to the orientation induced by plasticization process. In a first aging stage, the tensile strength decreased and the breaking strain increased with time. In a second stage, the opposite behavior was observed. During the entire period, the crystallinity index gradually increased, being this parameter determined from the FTIR bands intensities ratio (1047/1022 cm^{-1}). These bands have been associated with crystalline and amorphous region respectively. These findings suggest that two opposite process (re-crystallization and plasticization) take place simultaneously during aging; the former predominates at longer times whereas the latter at shorter times. The re-crystallization (retrogradation) process tends to make the TPS stiffer while the plasticization process tends to soften it.

Keywords: Thermoplastic starch, Cassava starch, Retrogradation, Re-crystallization, Biodegradable polymers.

1. Introducción

En la actualidad buena parte de los estudios de investigación en el área de materiales poliméricos se están enfocando hacia el desarrollo de polímeros biodegradables que se caractericen por proceder de fuentes renovables como almidones, proteínas, hidroxialcanoatos, etc. y por presentar biodegradabilidad completa en condiciones de compostaje (Huang et al., 2005, Guan et al., 2004 y Villada, 2005). A diferencia de los polímeros sintéticos tradicionales, estos materiales no son dependientes del petróleo y por tanto tienen valor agregado como una alternativa viable para la producción de polímeros amigables al medioambiente. Entre esta familia de materiales se destacan, por la abundancia y bajo costo del almidón, los almidones termoplásticos (Guan et al., 2004 y Lai et al., 2006).

El almidón es un carbohidrato compuesto de dos diferentes polisacáridos: la amilosa que tiene una estructura lineal formada a partir de la unión de D-glucosa mediante enlaces α 1-4 y la amilopectina donde la D-glucosa además de estar unida por enlaces α 1-4, presenta ramificaciones unidas por enlaces α 1-6 (Huang et al., 2005). Después de la Celulosa el almidón es el segundo polímero renovable más abundante en la naturaleza y presenta una estructura granular semicristalina cuyo tamaño se encuentra en un intervalo de 2 a 100 μm , dependiendo de su fuente botánica. Abastece la mayor fuente de energía para humanos, dos millones de toneladas de almidón son producidas anualmente en el mundo (Guan et al., 2004). La amilopectina es el componente que predomina en el arreglo cristalino del almidón, mientras que la amilosa podría ser considerada como un diluyente de ésta. No obstante, algunos almidones de alto contenido de amilosa, al igual que las cadenas externas de amilopectina, forman dobles hélices que pueden enrollarse (asociarse en vueltas) para formar dominios cristalinos (Tester et al., 2004).

Para convertir un almidón seco en un material bioplástico es necesario romper y fundir la estructura granular semicristalina del mismo (Thire et al, 2003). El almidón sin los aditivos adecuados (plastificantes) no tiene las propiedades necesarias para trabajar como un

termoplástico. Los plastificantes incrementan la flexibilidad del almidón debido a su habilidad para reducir la interacción de los enlaces de hidrógeno, además de aumentar el espacio molecular (Mali et al., 2005). Se pueden distinguir dos tipos de ordenamiento en el almidón termoplástico después de su procesamiento: la cristalinidad residual clasificada en las formas tipo A, B y C causadas por la fusión incompleta durante la plastificación y la cristalinidad inducida durante el procesamiento que puede ser V_H , V_A ó E_H de acuerdo a los arreglos generados en las cadenas poliméricas (Van Soest et al., 1996a). Según Sandoval et al. (2005), el tipo A es común en almidones de cereales, el B en tubérculos y el C en ciertas raíces y semillas. La cantidad de cristalinidad residual está relacionada con la temperatura y el esfuerzo de corte aplicado durante el procesamiento; de igual manera la composición de la mezcla de alimentación también influye indirectamente en esta cantidad de cristalinidad remanente.

Dependiendo de algunas condiciones de procesamiento y almacenamiento como la temperatura y la humedad, el almidón amorfo sufre cambios estructurales después del enfriamiento, basados en: re-cristalización de la amilosa y la amilopectina en diferentes estructuras cristalinas, separación de fase y reorientación del polímero. Las interacciones moleculares (principalmente puentes de hidrógeno entre las cadenas de almidón) que ocurren después del enfriamiento son llamadas retrogradación (Thire et al, 2003). Esta retrogradación hace referencia igualmente a los cambios que tienen lugar en el almidón gelatinizado desde un estado amorfo inicial a uno cristalino más ordenado. Ocurre porque los geles de almidón no son termodinámicamente estables. De acuerdo a Gudmundsson (1994) las cadenas de amilopectina son responsables por los fenómenos de retrogradación que se generan a largo plazo, mientras que la amilosa se relaciona con los cambios a tiempos más cortos.

Debido a que los estudios de los fenómenos de retrogradación se han concentrado, principalmente, en almidones de maíz y papa como fuente botánica, en este trabajo se presentan los resultados de la evaluación fisicoquímica y mecánica en un TPS obtenido de almidón de yuca (*Manihot sculenta crantz*), con el fin de estudiar los

cambios estructurales que experimenta en función del tiempo, manteniendo la temperatura y la humedad constantes.

2. Metodología Experimental

2.1 Materiales

El almidón de yuca trabajado es grado alimenticio y fue proporcionado por la empresa Industrias del Maíz de Cali, Colombia. El Glicerol fue grado industrial.

2.2 Preparación del almidón termoplástico

De manera similar al proceso reportado por Huang et al. (2005) y Ma et al. (2006), el almidón de yuca después de someterse a un proceso de secado por 24 horas a 80 °C, se mezcló con glicerol a una relación 70:30 en peso. Este proceso se llevó a cabo por 5 minutos, hasta que el material no presentó grumos, usando un mezclador de alta velocidad marca Black and Decker. Posteriormente la mezcla se almacenó en recipientes cerrados de polipropileno durante 72 horas. Finalmente se plastificó en un equipo de extrusión mono husillo con un cilindro de un diámetro de 19 mm, una relación de compresión 4:1 y una relación L/D de 25. La rapidez de giro se mantuvo en 45 RPM y el perfil de temperaturas fue de 115, 125, 130 y 135 °C para las tres zonas del tornillo y el cabezal respectivamente.

2.3 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó un equipo de análisis de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet modelo Protege 460 magna IR. Para el análisis del almidón en polvo se utilizó la técnica de la pastilla de KBr, mientras que en el caso de las muestras de TPS se empleó un microscopio Inspect IR Plus provisto del accesorio para reflectancia total atenuada (ATR). El análisis se realizó a 100 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹.

2.4 Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X, en el almidón en polvo y el termoplástico, se obtuvieron en un equipo Siemens D-5000 con geometría

Bragg-Bentano, utilizando radiación CuK α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) generada a 34 kV y 25 mA. La muestra se colocó en un portamuestras rotatorio (30 rpm) y se registraron en un intervalo angular de 2°2 θ 60°, utilizando un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de paso de 3s.

2.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las partículas del almidón seco y la superficie de fractura del TPS se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL SEM Modelo LV 5400 operado a 20 keV. Las muestras fueron recubiertas previamente con oro.

2.6 Isotermas de Absorción de Humedad

Las muestras de los almidones termoplásticos se secaron en un horno a 80 °C durante 12 horas y posteriormente se introdujeron en un desecador con nitrato de magnesio hexahidratado para que se mantuvieran a una humedad relativa del 54 $\pm$ 2 %. Se tomaron datos de ganancia de peso en función del tiempo (Pt) para una temperatura de 25 $\pm$ 2 °C, la absorción de humedad (H) se calculó en forma de porcentaje tomando como valor de peso inicial el obtenido después del secado en horno (Ps), tal como se especifica en la Ec. (1).

$$H_{(\%) } = \left(\frac{P_t - P_s}{P_s} \right) 100 \quad (1)$$

2.7 Propiedades Mecánicas

Se determinaron las propiedades mecánicas a tensión de las muestras de almidón termoplástico; la caracterización del material se realizó a diferentes tiempos de almacenamiento, asignando el tiempo cero ó inicial al momento en el cual se introdujeron las probetas en el desecador de humedad controlada. La prueba se llevó a cabo en una maquina de ensayos universales Shimadzu Modelo AG1 equipada con una celda de carga de 500 N y operada a una rapidez de desplazamiento entre las mordazas de 5 mm/min, con especímenes de ensayo tipo IV y de acuerdo al estándar de la ASTM D-638.

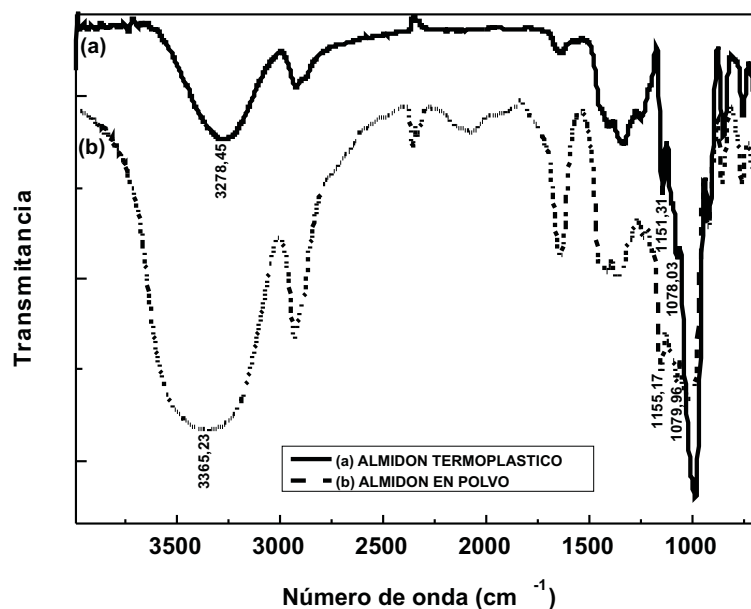


Figura 1. Espectros infrarrojos en transmisión del almidón en polvo y el TPS a 17 días de almacenamiento.

3. Resultados y discusión

3.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Con el proceso de plastificación la banda correspondiente a los grupos hidroxilo -OH del almidón de yuca disminuye de 3365 a 3278 cm^{-1} como puede observarse en los espectros FTIR del almidón en polvo y el plastificado presentados en la Figura 1. Así mismo los números de onda para el estiramiento del C-O del enlace C-O-H también se reducen de 1080 y 1155 a 1078 y 1151 cm^{-1} respectivamente. Esto se debe a que inicialmente las cadenas poliméricas del almidón nativo se encuentran en arreglos cristalinos que restringen los movimientos, especialmente, en los lugares donde los grupos hidroxilo generan asociaciones intermoleculares de segundo orden. Con la incorporación del glicerol que actúa como plastificante se modifican éstas interacciones iniciales de los grupos hidroxilos al interior del material y se establecen nuevos enlaces de puentes de hidrogeno con menos impedimentos estéricos. La mayor facilidad de rotación contribuye a que las vibraciones de los grupos hidroxilo se den a frecuencias menores. Resultados similares fueron

reportados por Huang et al. (2005) quienes estudiaron los cambios en espectros obtenidos por FTIR para un almidón de maíz después de su plastificación con etanolamina; ellos igualmente concluyen que las interacciones iniciales de los grupos hidroxilo al interior del almidón se ven debilitadas por la formación de nuevos enlaces entre el plastificante y el almidón.

Tabla 1. Bandas típicas en un espectro FTIR de almidón termoplástico (Mano et al, 2003).

Número onda (cm^{-1})	Tipo de enlace
3900 – 3250	Estiramiento O-H
2920	Estiramiento C-H
1640	Flexión (O-H) (agua)
1462	Deformación C-H del CH_2
1243	Flexión O-H
1250 – 900	Estiramiento C-O

En la Tabla 1 se registran las asignaciones correspondientes a las bandas típicas para el TPS de yuca trabajado. En la Figura 2 se presenta el intervalo de 800 a 1400 cm^{-1} de los almidones estudiados. Smits et al. (1998) señalaron que la banda a 1047 cm^{-1} está relacionada con la parte

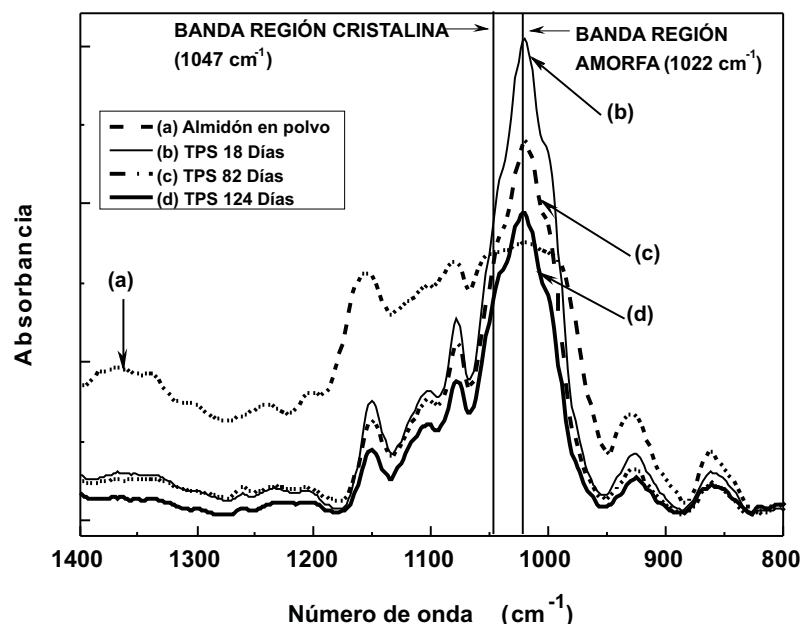


Figura 2. Espectros infrarrojos en absorción del almidón seco y los TPS.

ordenada (cristalina) del almidón mientras que la señal a 1022 cm^{-1} tiene que ver con las zonas desordenadas (amorfas). En este sentido y a partir de una línea de referencia trazada entre 1180 y 880 cm^{-1} se midieron las alturas de estas bandas y se calculó la razón H_{1047}/H_{1022} como un índice de cristalinidad. Se encontró que el almidón seco, tomado como referencia, presentó un índice de cristalinidad de 0.911 y que con el proceso de plastificación este parámetro descendió notablemente a 0.574 para un tiempo de cuatro días de acondicionamiento. Esto se debe a que en el transcurso del proceso de plastificación por extrusión los gránulos de almidón se fracturan por efecto del cizallamiento y el calor aplicados; de esta manera las cadenas de amilosa y amilopectina quedaron más expuestas para interactuar con el glicerol mediante la formación de enlaces de puentes de hidrógeno. El glicerol se acomoda entre las cadenas aumentando el volumen libre y generando distorsiones que conllevan a la disminución de la cristalinidad del material.

Mediante el incremento relativo de la banda a 1047 cm^{-1} se evidencia que con el transcurso del tiempo aumenta el índice de cristalinidad del TPS, esto implica que en el material se están presentando cambios estructurales que tienden a reacomodar

nuevamente el ordenamiento de las cadenas, principalmente, de amilopectina. La reaparición de zonas cristalinas se fundamenta en el fortalecimiento de las interacciones secundarias que generan la retrogradación del material. En la Figura 3 se presenta el índice de cristalinidad en función del tiempo.

3.2 Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 4a se presenta el difractograma correspondiente al almidón sin modificar tomado como referencia. Aquí se pueden ver los principales ángulos 2θ que caracterizan los planos de difracción de la forma cristalina C típica de los almidones procedentes de raíces como fuente botánica. De manera similar al análisis empleado con la técnica de FTIR, la amorficidad conseguida en el almidón termoplástico se puede observar con la disminución de los planos de difracción del TPS evaluado a cinco días de acondicionamiento, que se presenta en la Figura 4b. Para este material es de anotar que apenas se aprecian ligeros vestigios de cristalinidad residual evidenciados como pequeños picos a 22.8 y 18.0° en los ángulos de difracción 2θ . Dicho remanente en la cristalinidad coincide con las partículas que no se desestructuraron completamente y que se pueden ver en las imágenes de las microscopías electrónicas de barrido

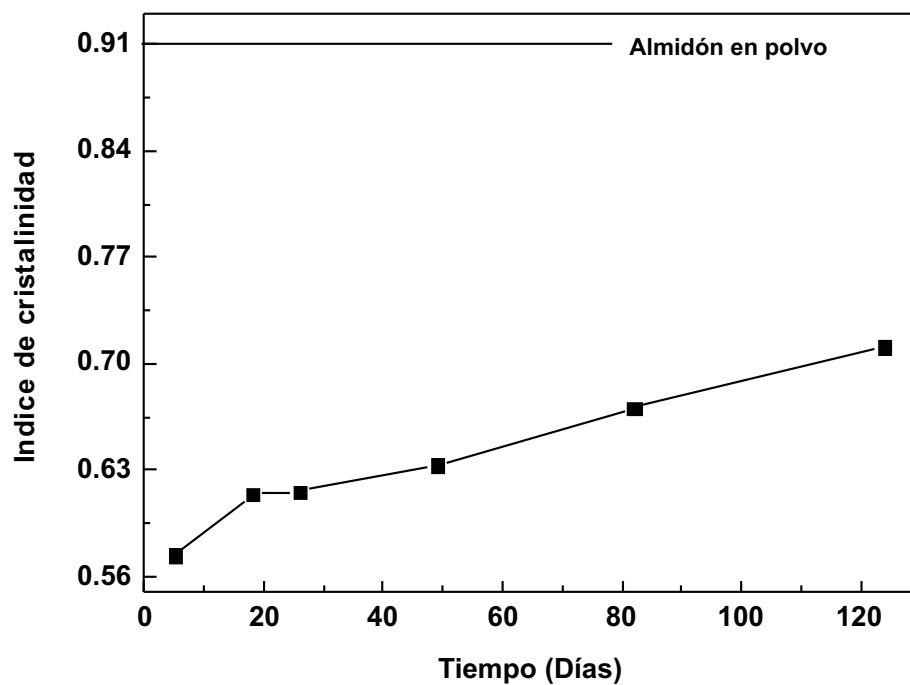


Figura 3. Índices de cristalinidad medidos en el TPS a diferentes tiempos de almacenamiento.

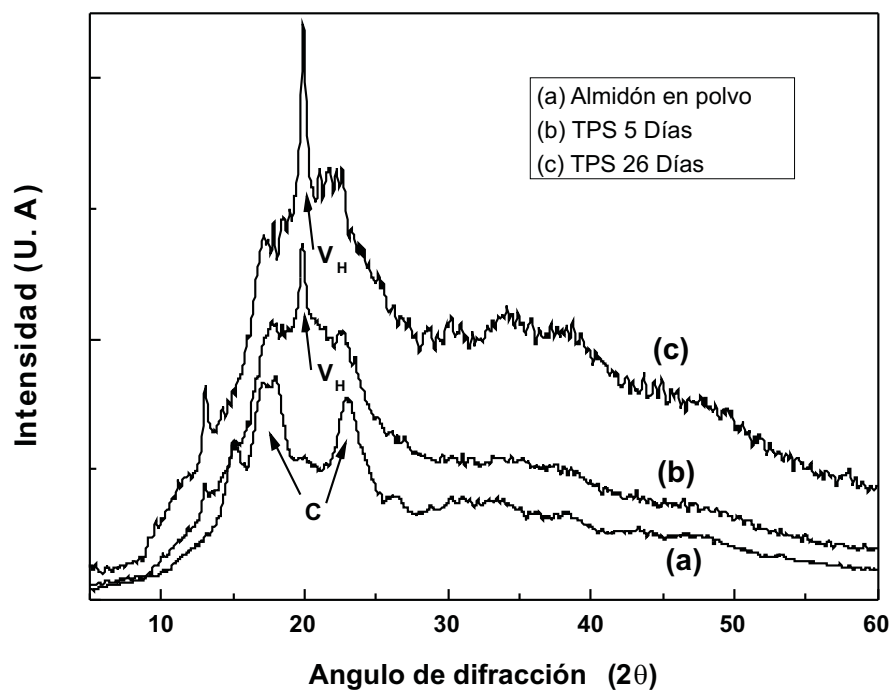


Figura 4. Difracción de rayos X del almidón en polvo y los TPS a 5 y 26 días de almacenamiento.

presentadas en la Figura 5. Así mismo, después de la plastificación aparece una nueva banda a 19.84° 2θ que indica que una forma diferente de cristalinidad se ha generado en el almidón termoplástico. Este fenómeno se puede atribuir a la tendencia a orientarse que se da en las cadenas poliméricas durante el proceso de plastificación del TPS, donde dicho ordenamiento induce la formación de planos que difractan a la señal comentada previamente. Resultados similares han sido reportados por Van Soest et al. (1996a) en el estudio del proceso de retrogradación de almidón de papa, esta fase cristalina es denominada como tipo V_H y se asocia a cristales de amilosa con estructura helicoidal simple.

Conforme aumenta el tiempo de almacenamiento, el almidón termoplástico sufre un aumento en la cristalinidad tal como se puede observar en el difractograma correspondiente al TPS con 26 días de acondicionamiento presentado en la Figura 4c. Aquí se presentan cambios estructurales por reacomodamientos de las cadenas poliméricas, que repercuten en el aumento de la señal a 22.8° 2θ e implican igualmente el incremento en los planos de

difracción correspondientes a la forma cristalina C del almidón sin modificar.

3.3 Microscopia Electrónica de Barrido

En la Figura 5a se presenta una micrografía de la morfología correspondiente a las partículas de almidón de yuca empleadas en el proceso de plastificación. De acuerdo con lo expresado por Wurzburg (2000) la geometría de este tipo de almidones es esférica, diferenciándose de otras fuentes botánicas para las cuales dicha forma puede ser elíptica, ovalada, lenticular ó poligonal. Así mismo la presencia del plastificante y los esfuerzos de cizallamiento típicos del proceso de plastificación por extrusión conducen al rompimiento de la estructura granular del almidón. No obstante, de acuerdo a la micrografía de la Figura 5b aún se presentan unos pocos visos de gránulos que no fueron totalmente fragmentados; indicando esto que es posible mejorar las condiciones de proceso seguidas en la producción del material. Estas últimas micrografías se tomaron en la sección transversal de probetas de TPS ensayadas previamente a tensión después de 17 días de acondicionamiento.

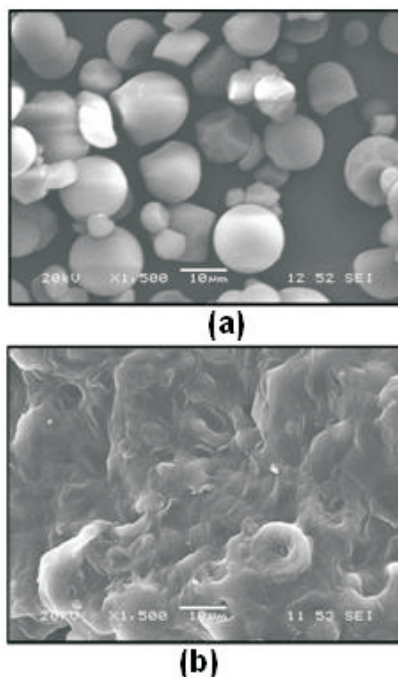


Figura 5. Imágenes de microscopia electrónica de barrido de: (a) partículas de almidón seco y (b) superficie de fractura en tensión del TPS a 17 días de almacenamiento.

3.4 Isotermas de Absorción de Humedad

En la Figura 6 se presenta la grafica correspondiente a la isoterma de absorción para el almidón termoplástico a diferentes tiempos de almacenamiento; al observar la pendiente de la curva que se asocia al coeficiente de absorción del material, se puede notar que durante el transcurso de los primeros días de acondicionamiento el aumento de peso por la absorción de humedad ocurre de manera muy rápida. Posteriormente la rapidez de absorción va decreciendo hasta que alcanza un valor de equilibrio del orden del 7 %, notándose un ligero aumento a tiempos de almacenamiento prologados (mayores a 100 días). Valores similares en la absorción de humedad son reportados por Curvelo (2001) para almidón plastificado con 30 % de glicerol; de acuerdo a los investigadores se genera una absorción del 9%, en equilibrio, cuando la humedad relativa y la temperatura son mantenidas a 43 % y 25 °C respectivamente. Obviamente hay que resaltar que los valores de absorción que se encuentran en la literatura dependen fuertemente de las condiciones de secado seguidas previamente en el material.

3.5 Propiedades Mecánicas

El comportamiento mecánico evaluado mediante ensayos de tensión permitió establecer la dependencia de la resistencia, la deformación y el módulo de elasticidad del TPS en función del periodo de almacenamiento, bajo condiciones controladas de humedad relativa y temperatura. Esto se puede ver en la Figura 7 donde se presentan las curvas de resistencia a tensión contra la deformación para diferentes tiempos de acondicionamiento.

El material evaluado a tiempo inicial, es decir inmediatamente después de su secado en el horno, presentó 7.5 MPa que fue la mayor resistencia a tensión de los TPS acondicionados, de manera contraria la deformación en el punto de rotura estuvo en el orden del 7.5 % correspondiéndole el menor valor entre los especímenes ensayados a los diferentes intervalos de tiempo. Después de un periodo de almacenamiento de tres días la resistencia disminuyó a 0.77 MPa y la elongación se incrementó en un factor de diez. Este comportamiento se debe a que las moléculas de

agua que se encuentran en el ambiente se integran al TPS mediante la formación de interacciones secundarias tipo puentes de hidrógeno; ésta agua absorbida actúa como un agente plastificante en la estructura del material. En la curva correspondiente a la isoterma de absorción del TPS, presentada previamente en la Figura 6, se observó que en el intervalo de tiempo para el cual ocurre esta caída en la resistencia a tensión, la absorción de humedad del almidón termoplástico todavía se encuentra lejos de alcanzar su valor de equilibrio. En las Figuras 8 y 9 se ilustra el comportamiento del esfuerzo y La deformación a los diferentes tiempos de almacenamiento. A pesar de su caída inicial de 297 a 43 MPa, el módulo de elasticidad del TPS fue el parámetro que menos varió con el fenómeno de retrogradación que impera a tiempos prolongados. Como se puede observar en la Figura 10, la tendencia para el módulo es la de incrementarse con el tiempo pero a una menor rapidez con respecto a la resistencia o la deformación.

Es importante resaltar que con el calculo del índice de cristalinidad determinado previamente por FTIR, se estableció que desde el inicio del acondicionamiento se presentaron aumentos en la cristalinidad del TPS; así mismo con los difractogramas de rayos-X se confirmó que este incremento en el ordenamiento estructural se debió a la re-cristalización de la fase cristalina C del almidón nativo. El análisis anterior debería repercutir en el aumento de la resistencia del material durante todo el almacenamiento, por la mayor rigidez asociada a una estructura más compacta. No obstante, la disminución inicial en el desempeño mecánico resultante de los ensayos experimentales pareciera contradecir lo especificado previamente. Esto implica que necesariamente la explicación a este comportamiento se basa en la competencia de dos fenómenos opuestos: por un lado se tiene la re-cristalización (retrogradación) que tiende a rigidizar el material y por otra parte la plastificación por humedad que tiende a suavizarlo, siendo mayor la influencia de este último mecanismo que prevalece para tiempos inferiores a aproximadamente 7 días. Posterior a esto, cuando se acerca el material a su absorción de equilibrio comienzan a presentarse

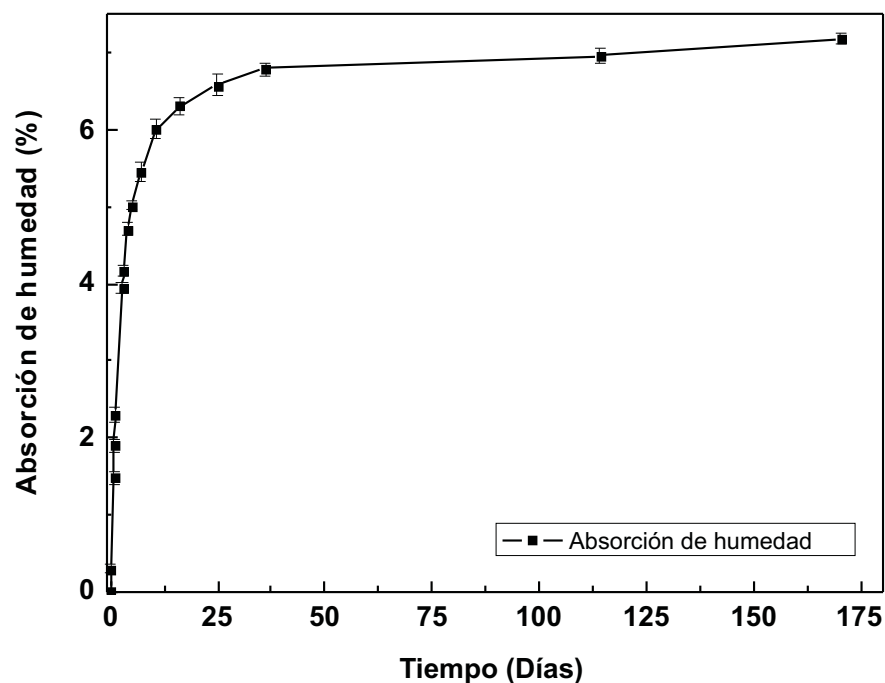


Figura 6. Isoterma de absorción, a 25°C y 54% de humedad relativa, del TPS a diferentes tiempos de almacenamiento.

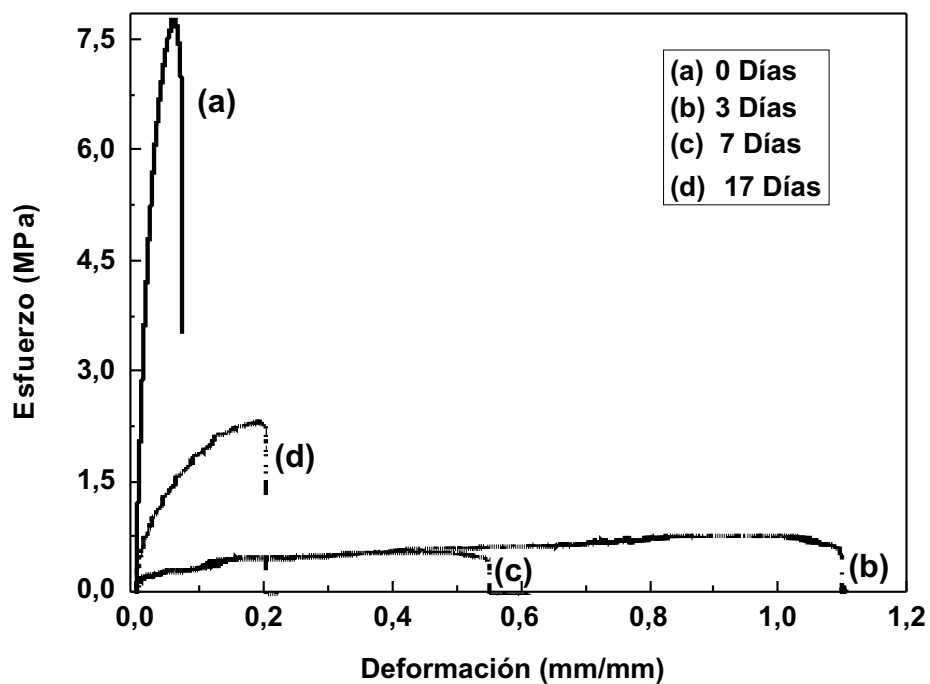


Figura 7. Curvas Esfuerzo Vs deformación del TPS para diferentes tiempos de almacenamiento

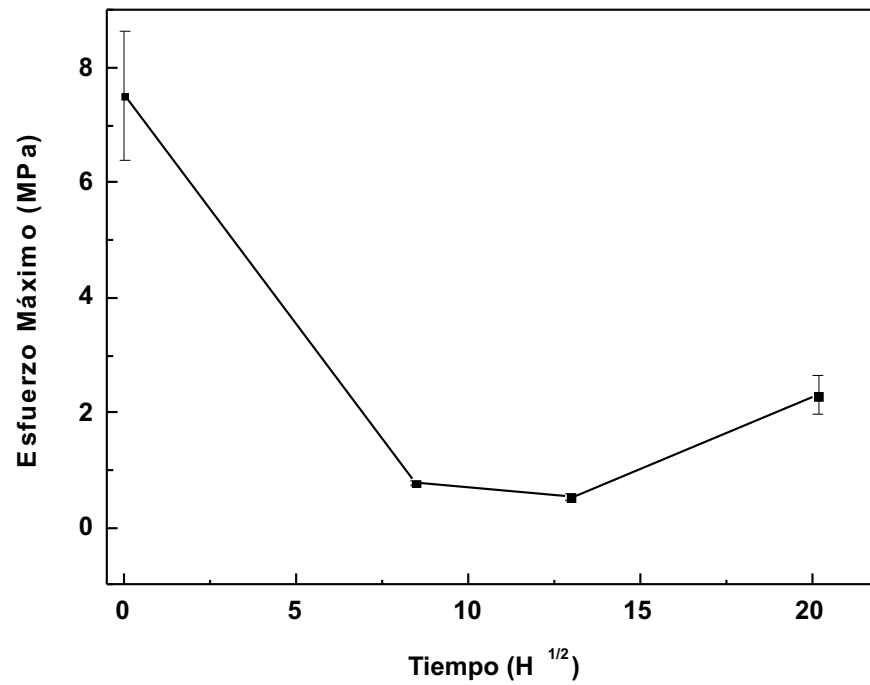


Figura 8. Esfuerzo máximo del TPS en función del tiempo de almacenamiento.

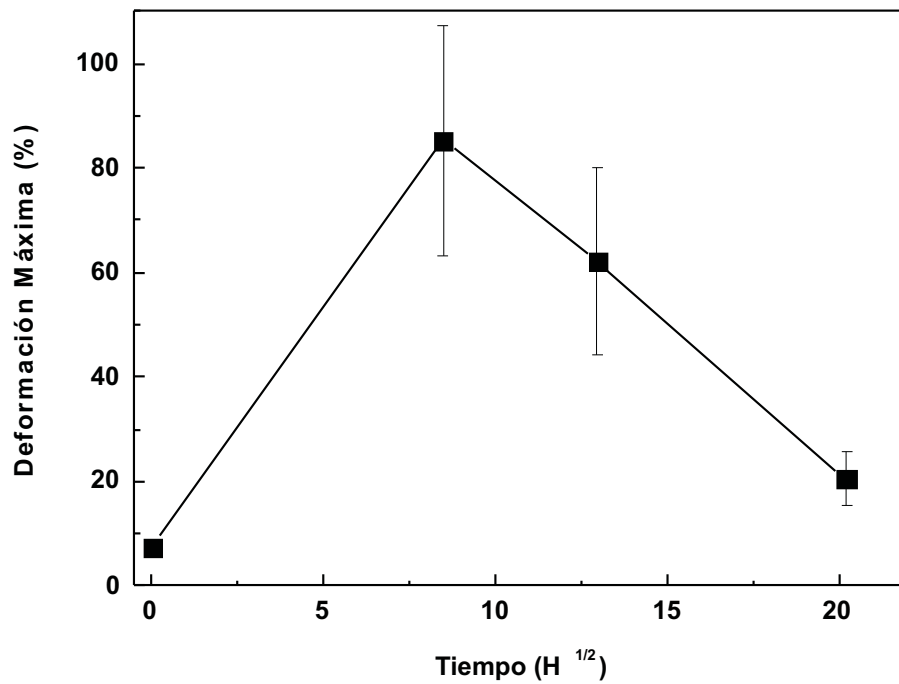


Figura 9. Deformación máxima del TPS en función del tiempo de almacenamiento.

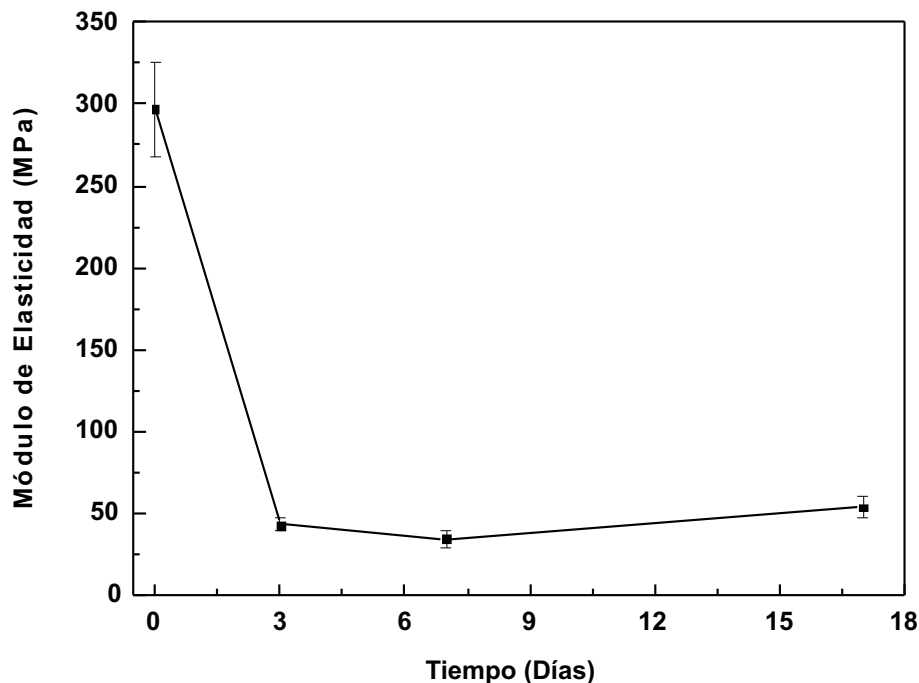


Figura 10. Módulo de elasticidad del TPS en función del tiempo de almacenamiento.

incrementos en la resistencia mecánica del material que indican que a este nivel la retrogradación se convierte en el fenómeno dominante. Van Soest & Knooren (1996b) encuentran un comportamiento mecánico similar al estudiar un almidón termoplástico de papa a diferentes tiempos, atribuyen los cambios en las propiedades a la formación de estructuras helicoidales y cristales que refuerzan el TPS por una especie de entrecruzamiento de tipo físico.

Al no presentarse cambios significativos en la señal de difracción correspondiente a la fase cristalina V_H , que como ya se mencionó antes se debe a la formación de estructuras helicoidales de amilosa influenciadas por la extrusión, el incremento en las propiedades mecánicas del TPS se debe exclusivamente a los reajustes estructurales conducentes a la re-cristalización de la forma nativa C. En un trabajo similar, Van Soest et al. (1996c) concluyen que el cambio en el desempeño mecánico del TPS de papa que estudiaron, se debía a la re-cristalización a la forma B del almidón nativo, mientras que igualmente verificaron que la cristalinidad inducida por la extrusión se mantenía invariante.

4. Conclusiones

Después del proceso de plastificación del TPS se mantuvo un pequeño porcentaje de cristalinidad residual, esto se pudo evidenciar con el análisis por XRD y SEM. Lo anterior sugiere que es posible optimizar el proceso para disminuir la cristalinidad residual y llegar a niveles de amorficidad mayores en el material.

A pesar que desde el inicio del almacenamiento se debiera incrementar el desempeño mecánico del TPS debido al proceso de re-cristalización (retrogradación), los resultados experimentales confirmaron un descenso de un factor de diez para el valor de la resistencia mecánica en los tres primeros días de acondicionamiento, indicando esto la presencia de un fenómeno típico de plastificación por humedad que tiene una mayor influencia que el efecto de rigidización por retrogradación. A tiempos mayores se invierte el comportamiento implicando que aparentemente el fenómeno de re-cristalización se impone cuando la absorción de humedad del TPS se acerca a su valor de equilibrio.

El reacomodamiento de la estructura del TPS parece ser gobernado por la forma cristalina C del almidón nativo, esto se evidencia con los resultados del XRD donde se puede observar el aumento de los planos de difracción correspondientes a esta fase cristalina. Por otra parte el tipo de cristales V_H inducidos por la extrusión del material, no varían mucho con el tiempo.

5. Referencias bibliográficas

- Curvelo, A., De Carvalho, A., & Agnelli, J. (2001). Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers* 45 (2), 183-188.
- Guan, J., Eskridge, K., & Hanna, M. (2004). Acetylated starch-poly(lactic acid) loose-fill packaging materials. *Industrial Crops and Products* 22 (2), 109-123.
- Gudmundsson, M. (1994). Retrogradation of starch and the role of its components. *Thermochimica Acta* 246 (2), 329-341.
- Huang, M., Yu, J., & Ma, X. (2005) Ethanolamine as a novel plasticiser for thermoplastic starch. *Polymer Degradation and Stability* 90 (3), 501-507.
- Lai, S., Don, T., & Huang, Y. (2006). Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/poly (hydroxyl butyrate) blends. *Journal of Applied Polymer Science* 100 (3), 2371-2379.
- Ma, X., Yu, G., & Wan, J. (2006). Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* 64 (2), 267-273.
- Mali, L., Sakanaka, F., & Yamashita, M. (2005). Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers* 60 (3), 283-289.
- Sandoval, A., Rodríguez, E., & Fernández, A. (2005). Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la caracterización de las modificaciones del almidón. *Dyna* 72 (146), 45-53.
- Smits A., Ruhnau, F., Vliegthart, J., & Van-Soest, J. (1998). Ageing of Starch Based Systems as Observed with FT-IR and Solid State NMR Spectroscopy. *Starch/Stärke* 50 (11-12), 478-483.
- Tester, R., Karkalas, J., & Qi, X. (2004). Starch-composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science* 39 (2), 151-165.
- Thire, R., Simao, R., & Andrade, C. (2003). Investigation of the Surface Morphology of Plasticized Corn starch Films, *Act Microscopic* 12 (1), 175-179.
- Van Soest, J., Hulleman, S., Wit, D., & Vliegthart, J. (1996a). Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products* 5 (1), 11-22.
- Van Soest, J., & Knooren, N. (1996b). Influences of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging. *Journal of Applied Polymer Science* 64 (7), 1411-1422.
- Van Soest, J., Hulleman, S., Wit, D., & Vliegthart, J. (1996c). Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers* 29 (3), 225-232.
- Villada, H. (2005). *Influencia de mezclas de almidón agrio, perfil de temperatura y velocidad de tornillo de un extrusor sencillo en la producción de almidón termoplástico, su caracterización fisicoquímica, mecánica, microestructural y comportamiento durante el almacenamiento*, Tesis Doctoral, Escuela de Ingeniería de Alimentos, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
- Wurzburg, O. (2000). *Modified Starches: Properties and Uses*, CRC Press.