

UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

(CAMPUS TUXTEPEC)

TESIS BIBLIOGRÁFICA PARA OBTENER TÍTULO DE:
Licenciado en Ciencias Químicas

TEMA:

**Mezclas por extrusión de polímeros naturales y
polímeros sintéticos para el desarrollo de materiales
biodegradables**

PRESENTA:

Francisco Hernández Sevilla

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Mario Valera Zaragoza

SAN JUAN BAUTISTA TUXTEPEC, OAXACA, 2021

CONTENIDO

ABREVIATURAS.....	4
LISTA DE FIGURAS.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	6
2. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1 Polímeros y su clasificación.....	8
2.2 Polímeros biodegradables.....	8
2.2.1 Biodegradación de polímeros.....	9
2.2.2 Clasificación de los polímeros biodegradables.....	10
2.2.2.1 Polímeros biodegradables naturales.....	10
2.2.2.2 Polímeros biodegradables sintéticos.....	11
2.3 Polímeros no biodegradables.....	13
2.4 Clasificación de los polímeros según su plasticidad.....	13
2.5 Mezclas de polímeros.....	14
2.5.1 Mezclas poliméricas biodegradables.....	14
2.5.1.1 Mezclas basadas en almidón.....	15
2.5.1.2 Mezclas basadas en celulosa.....	15
2.6 Procesamiento de mezclas de polímeros.....	16
2.6.1 Extrusión.....	16
2.6.2 Extrusión reactiva.....	17
3. JUSTIFICACIÓN.....	18
4. OBJETIVOS DE LA REVISIÓN.....	19
4.1 Objetivos generales.....	19
4.2 Objetivos específicos.....	19
5. METODOLOGÍA.....	20
5.1 Criterios de búsqueda.....	20
5.2 Fuentes de información.....	20
5.3 Estrategia de búsqueda.....	20
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	21
6.1 Mezclas basadas en almidón.....	21

6.1.1 Mezclas de almidón con polímeros sintéticos no biodegradables.....	21
6.1.1.1 Almidón con PE.....	21
6.1.1.2 Almidón con PP.....	30
6.1.1.3 Almidón con EVA.....	32
6.1.2 Mezclas de almidón con polímeros sintéticos biodegradables.....	34
6.1.2.1 Almidón con PCL.....	34
6.1.2.2 Almidón con PLA.....	38
6.1.2.3 Almidón con PVA.....	45
6.1.3 Mezclas ternarias basadas en almidón.....	48
6.2 Mezclas basadas en celulosa.....	51
6.2.1 Mezclas de celulosa con polímeros sintéticos no biodegradables.....	52
6.2.1.1 Celulosa con PP.....	52
6.2.2 Mezclas de celulosa con polímeros sintéticos biodegradables.....	55
6.2.2.1 Celulosa con PLA.....	55
7. CONCLUSIÓN.....	59
8. REFERENCIAS.....	61

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a Dios por haberme permitido en concluir esta maravillosa etapa en mi vida y por haber estado siempre conmigo.

También les agradezco a mis padres que con su amor y apoyo incondicional he logrado concluir mis estudios. Además, a mis hermanos y hermanas que siempre me dieron el ánimo de seguir adelante.

Al Dr. Mario Valera Zaragoza, que fue el asesor de este trabajo de tesis, en el que me brindó su confianza para trabajar sobre este tema de investigación, así como las horas que me regaló para asesorarme y en las correcciones de este trabajo.

A la Dra. Laura patricia Rivas Vásquez, Dr. Aurelio Ramírez Hernández, Dr. Erik Juárez Arellano y al Dr. Miguel Ángel García Muñoz que formaron parte de los revisores de este manuscrito y con sus correcciones se mejoró el trabajo.

A los profesores-investigadores que me impartieron clases, que con sus conocimientos y habilidades docentes logré adquirí un buen aprendizaje a lo largo de mi formación académica.

A mis amigos que fueron mis compañeros de clases, porque me brindaron su amistad, por los alegres momentos que pasábamos y por los buenos trabajos en equipo.

ABREVIATURAS

CF (Fibras de celulosa)

CNC (Nanocristales de celulosa)

CNF (Nanofibras de celulosa)

CMF (Microfibras de celulosa)

CNW (Nanowhisker de celulosa)

EVA (Etileno acetato de vinilo)

LDPE (Polietileno de baja densidad)

LLDPE (Polietileno lineal de baja densidad)

MMT (Montmorillonita)

MA (Anhídrido maléico)

MCC (Celulosa microcristalina)

MAPP (Polipropileno injertado con anhídrido maléico)

OP (Permeabilidad al oxígeno)

PE (Polietileno)

PP (Polipropileno)

PLA (Ácido poliláctico)

PCL (Policaprolactona)

PVA (Alcohol polivinílico)

PE-MA (Polietileno injertado con anhídrido maléico)

TPS (Almidón termoplástico)

WVP (Permeabilidad al vapor de agua)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación química de los materiales plásticos biodegradables básicos empleados para aplicaciones de envasado.....	9
Figura 2. Proceso de biodegradación de dos pasos: el primer paso es la fragmentación y el segundo es la mineralización por microorganismos.....	10
Figura 3. Estructuras químicas de algunos polímeros no biodegradables.....	13
Figura 4. Diferentes recursos de celulosa que contienen CF.....	16
Figura 5. Extrusora de un solo tornillo.....	17
Figura 6. Micrografías SEM de película de almidón extruido/LDPE.....	22
Figura 7. Micrografías por SEM (500X) de la evolución de la biodegradación en compostaje de muestras evaluadas en periodos de 25 días, durante 125 días.....	23
Figura 8. Efecto de la concentración de TPS sobre la morfología de mezclas de LDPE/TPS.....	24
Figura 9. Comportamiento mecánico de los compuestos almidón de tapioca/LDPE.....	27
Figura 10. Imágenes de la muestra del compuesto almidón de maíz/LDPE/ácido cítrico en la prueba de degradación.....	28
Figura 11. Grado de desintegración en condiciones de compostaje para todos los materiales en función del tiempo.....	32
Figura 12. Películas antes y después de la prueba de compostaje.....	33
Figura 13. Películas biodegradables de almidón de maíz/PLA.....	40
Figura 14. Bandejas biodegradables producidas a partir de mezclas almidón/PLA.....	41
Figura 15. Producción de láminas biodegradables de almidón/PLA.....	44
Figura 16. Representación esquemática de la interacción entre almidón y PVA.....	45
Figura 17. Imágenes de microscopía óptica de las películas de CNC/PLA.....	57

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, parece inimaginable vivir en un mundo sin plásticos, no obstante, la producción y uso a gran escala de los plásticos apenas se remonta a 1950. Aunque los primeros plásticos sintéticos, como la baquelita, aparecieron a principios del siglo XX, el uso generalizado de plásticos fuera del ámbito militar no se produjo hasta después de la Segunda Guerra Mundial. El rápido crecimiento resultante en la producción de plásticos es extraordinario, superando a la mayoría de los demás materiales artificiales [1]. Además, su producción a nivel mundial supera más de 250 millones de toneladas de plásticos básicos al año [2]. Por lo tanto, la contaminación casi permanente del medio ambiente natural con desechos plásticos es una preocupación creciente, y la única forma de eliminar permanentemente los residuos plásticos es mediante un tratamiento térmico destructivo, como la combustión o el pirólisis [3]. La mayoría de estos plásticos son polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (cloruro de vinilo) (PVC) y poli (tereftalato de etileno) (PET), también son llamados plásticos convencionales, los cuales no son biodegradables y su creciente acumulación en el medio ambiente son una amenaza para el planeta [4].

En México, sólo el 5% de los residuos plásticos se recicla [5]. Para superar todos estos problemas, se han tomado algunas medidas para solucionar los problemas asociados a los residuos plásticos. Los cuales Incluyen la prohibición de productos específicos; donde México cuenta con la NOM-161-SEMARNAT-2011, que establece los criterios para clasificar a los residuos de manejo especial y determinar cuáles están sujetos a plan de manejo. Esta norma se establece por la necesidad de generar planes de manejo de los residuos plásticos, entre los cuales incluyen envases, películas y otros residuos que están compuestos total o parcialmente de plástico, así como los mecanismos para su puesta en marcha y seguimiento, el reciclaje; el cual es una opción atractiva para los termoplásticos, especialmente para los que se utilizan en grandes volúmenes, como el PET y PE [5]. Otra alternativa para el control de los residuos plásticos es la producción de plásticos que se degradan en condiciones específicas, como compostaje, ambientes acuáticos y vertederos [6], estos son llamados polímeros biodegradables y presentan el fenómeno de la biodegradación. Dichos polímeros

biodegradables se pueden clasificar en función de su origen: nativo o sintético. Los sintéticos se introdujeron por primera vez en la década de 1980 y han recibido un mayor interés debido a la dificultad de obtener reproducibilidad cuando se utilizan materiales poliméricos naturales o nativos. [7]. Por otro lado, los nativos son alternativas atractivas para los materiales de embalaje de plásticos convencionales a base de petróleo, debido a sus características ecológicas [8]. Pero los polímeros biodegradables no han encontrado aplicaciones extensivas en las industrias para reemplazar en gran medida los materiales plásticos convencionales, debido a sus altos costos de producción y, a veces, a sus propiedades de bajo rendimiento [9].

Una solución importante recientemente estudiada por varios autores es la combinación de polímeros naturales con polímeros sintéticos, con el fin de reducir el tiempo de degradación de los polímeros sintéticos no biodegradables sin afectar las propiedades de uso. Unos de los métodos que han utilizado para este tipo de mezcla es el procesamiento por extrusión, una técnica convencional de procesamiento en fusión a bajo costo. La extrusión se define comúnmente como la operación de formar y dar forma a un material fundido o similar a una masa forzándolo a través de una restricción o matriz. Esta operación se aplica ampliamente en muchos procesos como una operación por lotes o continua [10].

El objetivo de este trabajo fue llevar a cabo una revisión bibliográfica sobre la preparación mediante el proceso de extrusión de polímeros naturales con polímeros sintéticos termoplásticos, con el fin de encontrar investigaciones referentes al desarrollo de materiales biodegradables, donde el polímero sintético imparte propiedades requeridas de uso y el polímero natural el carácter biodegradable. Realizando un énfasis en el tipo de mezclas poliméricas más reportadas en la literatura, así como la descripción de sus propiedades físicas, químicas, mecánicas, térmicas, morfológicas, propiedades de barrera biodegradabilidad, entre otros, de los productos reportados.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Polímeros y su clasificación

Etimológicamente la palabra polímero proviene de las raíces griegas: poli = muchos y meros = partes, es decir se trata de una sustancia conformada por la repetición de la misma unidad química [11].

Los polímeros se pueden clasificar de diferentes formas, por ejemplo, según su origen como naturales, sintéticos y artificiales, y según su biodegradabilidad en no biodegradables o biodegradables. Dada la versatilidad de los polímeros, estos se pueden clasificar empleando otros criterios como su estructura química, mecanismo de polimerización, topología de cadena, homopolímero y copolímero, volumen de producción, según su función, técnicas de preparación, comportamiento térmico [12, 13].

2.2 Polímeros biodegradables

La norma ASTM D6400 define a un polímero biodegradable como un material que es capaz de descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua, componentes inorgánicos o biomasa, como resultado de la acción de microorganismos.

Una gran cantidad de polímeros biodegradables, por ejemplo, celulosa, quitina, almidón, polihidroxicanoatos, poli (ácido láctico), policaprolactona, colágeno y otros polipéptidos se han sintetizado o se forman en un entorno natural durante los ciclos de crecimiento de los organismos [14,15]. A continuación, se muestran las estructuras químicas de algunos polímeros biodegradables básicos empleados para aplicaciones de envasado (Figura 1) [16]. Los polímeros biodegradables tienen una corta vida útil, posteriormente experimentan un proceso de biodegradación. La biodegradación de los polímeros ocurre principalmente debido a la ruptura de los enlaces por hidrólisis o por la acción de la enzima en el polímero que conduce a la erosión del polímero [17].

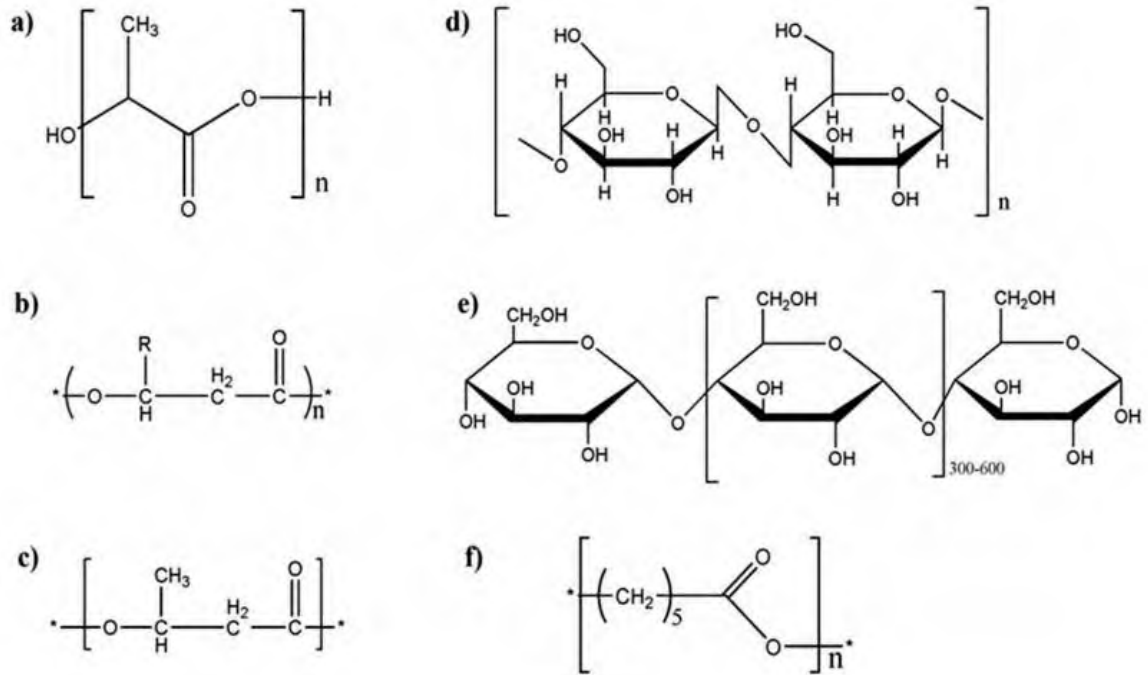


Figura 1. Representación química de los materiales plásticos biodegradables básicos empleados para aplicaciones de envasado (a) ácido poliláctico, (b) polihidroxicanoatos, (c) polihidroxi butirato, (d) celulosa (e) almidón y (f) policaprolactona.

2.2.1 Biodegradación de polímeros

A nivel molecular, la biodegradación es principalmente un proceso de dos pasos que puede ocurrir en cualquier lugar, por ejemplo, en el suelo, en el agua o en el interior de los seres vivos [18]. El primer paso es un paso de fragmentación, en el que una cadena macromolecular de alta masa molar se descompone en oligómeros y monómeros debido a la hidrólisis (con o sin catálisis enzimática), oxidación o cualquier otro medio. En el segundo paso, los oligómeros y los monómeros son mineralizados por microorganismos formando finalmente dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), agua (H_2O) y biomasa (Figura 2) [19]. La biodegradabilidad depende no sólo del origen del polímero, sino también de su estructura química y las condiciones ambientales de degradación [20].

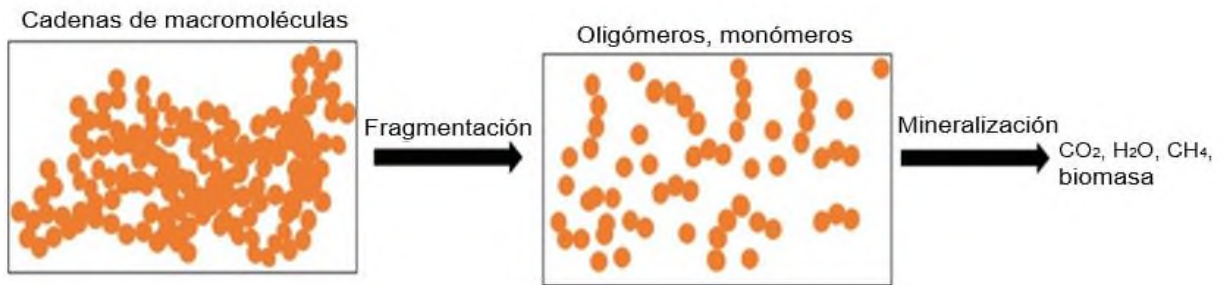


Figura 2. Proceso de biodegradación de dos pasos: el primer paso es la fragmentación y el segundo es la mineralización por microorganismos [19].

2.2.2 Clasificación de polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables se clasifican ampliamente en dos categorías principales: (1) naturales y (2) sintéticos [21]. Los polímeros biodegradables naturales representan la síntesis desarrollada durante un largo curso de evolución en la naturaleza ocurrida en microorganismos, plantas y animales. Los polímeros biodegradables sintéticos son el resultado de investigación y desarrollo, ambos dan como resultados materiales que poseen características para diversas aplicaciones [22,23].

2.2.2.1 Polímeros biodegradables naturales

Almidón: Es un carbohidrato polimérico producido por muchas plantas, como el maíz, la papa, el trigo, el arroz, la cebada, la avena y la soja. Se encuentra en forma de gránulos de diferentes formas como polígonos, esferas y plaquetas y con tamaños desde 0,5 μm hasta 175 μm . La molécula está compuesta por dos tipos de polímeros de D-glucosa: amilosa (20% -30%) y amilopectina (70%-80%). Dependiendo de la fuente, el almidón tiene diferentes proporciones de amilosa y amilopectina [24].

Celulosa: Es el material polimérico más abundante en la naturaleza y se encuentra en todos los materiales vegetales, también en amebas, animales marinos, bacterias y hongos [25]. En su forma más común, es un material fibroso, resistente e insoluble en agua que se encuentra en las paredes celulares de las plantas, principalmente en los tallos o troncos. La celulosa está compuesta por

unidades de D-glucosa que están unidas entre sí por enlaces β - (1-4) glicosídicos [26].

Quitina: Es el segundo biopolímero más abundante en el mundo, un polisacárido polímero de cadena larga, recurso orgánico renovable y material de soporte de algunas plantas y muchas criaturas marinas y es producido por varios organismos vivos. La quitina tiene un peso molecular alto y su estructura consiste en unidades repetidas lineales de N-acetil-D-glucosamina unida a β -1,4. Químicamente se parece a la celulosa, en la que el grupo hidroxilo en el carbono-2 en la celulosa ha sido sustituido por un grupo acetamido [27]. La quitina existe en el sistema esquelético de los animales, el cristalino del ojo, los tendones, la capa externa de artrópodos, insectos, arácnidos y crustáceos (cangrejo, camarón y langosta) y las partes internas del cuerpo en algunos animales, como moluscos y plantas, así como en la pared celular de los hongos [28,29].

Quitosano: El quitosano es un polisacárido policatiónico lineal no tóxico que consta de 2-amino-2-desoxi-d-glucosa (d glucosamina) y 2-acetamido-2-desoxi-d-glucosa (N -acetil-glucosamina) unidades [30]. Es un polisacárido biosintético derivado de la quitina [31]. El quitosano se caracteriza por la biocompatibilidad, no ser tóxico y biodegradabilidad [32].

Proteína: Son un importante recurso renovable producido por animales, plantas y bacterias. En términos de fuentes potenciales, la proteína de soja, la proteína de maíz y las proteínas de trigo se encuentran entre las principales proteínas vegetales. La caseína, la proteína de colágeno o gelatina y la queratina son proteínas animales importantes. Un cierto número de proteínas ha recibido mucha atención como polímeros biodegradables, pero pocas han llevado a una ampliación industrial real debido al alto costo de producción y al bajo rendimiento del producto [33].

2.2.2.2 Polímeros biodegradables sintéticos

Ácido poliláctico (PLA): El PLA es un poliéster biodegradable obtenido a partir del ácido láctico durante la fermentación de cultivos renovables como la remolacha azucarera y el maíz [34]. Es el más importante entre los plásticos

biodegradables de base biológica debido a su disponibilidad, biodegradabilidad y buenos atributos mecánicos [35].

Policaprolactona (PCL): PCL es un poliéster termoplástico biodegradable con buena procesabilidad térmica, bajo punto de fusión y baja viscosidad [36]. El PCL se sintetiza mediante la polimerización con apertura de anillo de caprolactona utilizando un catalizador (SnO_2) y calor [37].

Polihidroxialcanoato (PHA): Es un poliéster biodegradable de base biológica y se produce en la naturaleza mediante la fermentación bacteriana de azúcares y lípidos [38]. La aplicación de PHA está limitada debido a sus pobres propiedades mecánicas, incompatibilidad con las técnicas convencionales de procesamiento térmico, así como a su susceptibilidad a la degradación térmica [39].

Ácido polihidroxitúterico (PHB): Es el representante más común de PHA con un alto grado de cristalinidad [40]. El bajo rendimiento mecánico y el comportamiento de procesamiento de fusión del PHB, es decir, alta fragilidad, baja estabilidad térmica y difícil procesamiento, junto con propiedades de barrera insuficientes, limitan su uso generalizado [41].

Ácido poliglicólico (PGA): El ácido poliglicólico o poliglicólido (PGA) es uno de los poliésteres alifáticos biodegradables y biocompatibles. El PGA se puede preparar a partir de ácido glicólico mediante polimerización con apertura de anillo [42,43].

Polivinilalcohol (PVA): Es un polímero soluble en agua y biocompatible que se obtiene comercialmente a partir de poli (acetato de vinilo) mediante hidrólisis alcalina. La muy baja permeabilidad a los gases (oxígeno y dióxido de carbono) provoca el amplio uso de PVA en aplicaciones de envasado de alimentos, como películas de envasado solubles en agua [44].

Poli (succinato de butileno) (PBS): Es una familia de polímeros biodegradables con excelente biodegradabilidad, procesabilidad termoplástica y propiedades mecánicas equilibradas. El PBS generalmente se sintetiza mediante la policondensación de ácido succínico y 1,4-butanodiol (BDO). Los monómeros pueden derivarse de recursos fósiles o renovables [45].

2.3 Polímeros no biodegradables

Los polímeros no biodegradables incluyen polímeros de origen fósil y biológico. La mayoría de los polímeros no biodegradables utilizados convencionalmente son polímeros sintéticos a base de fósiles, que se obtienen a partir de derivados de hidrocarburos y petróleo (petroquímicos). Su peso molecular es alto debido a la extensa repetición de pequeñas unidades de monómero [46]. Estos polímeros son muy estables y no entran fácilmente en los ciclos de degradación de la biosfera [47]. La mayoría de los polímeros básicos empleados hoy en día son no biodegradables o su velocidad de degradación es demasiado lenta para desintegrarse por completo. Los polímeros no biodegradables incluyen muchos de los plásticos de uso habitual como PVC, PP, PS, PET, PE (Figura 3) [48]. Los polímeros sintéticos se han caracterizado por su versatilidad, maleabilidad, facilidad de procesamiento, baja densidad; tienen además buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica, resistencia química y resistencia a la humedad [49].

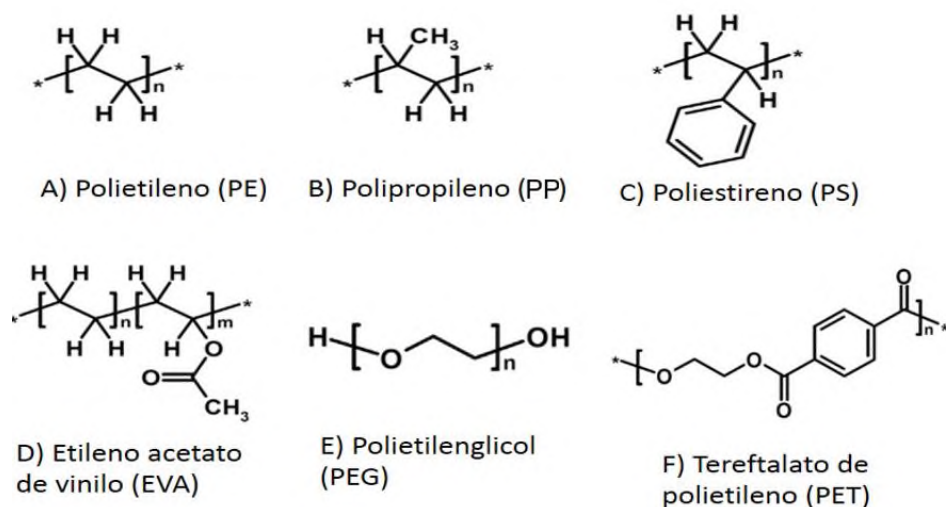


Figura 3. Estructuras químicas de algunos polímeros no biodegradables [50].

2.4 Clasificación de los polímeros según su plasticidad

Hay dos principales tipos de polímeros: los termoplásticos y los termoestables [51].

- **Los termoplásticos** se reblandecen al ser calentados y se endurecen al enfriarse. A nivel mundial, los termoplásticos representan el 83% del total de los

plásticos, los principales termoplásticos incluyen PET, PE, PP, PS, PVC, entre otros.

- **Los termoestables** se endurecen por medio de un proceso de curado y no se pueden volver a fundir ni a moldear, los cuales incluyen a polímeros tipo uretanos, ureicos, fenólicos, epoxi, entre otros.

2.5 Mezcla de polímeros

Una mezcla de polímeros se define como la combinación de dos o más polímeros diferentes mediante una mezcla física con/sin interacción química entre ellos. Las mezclas de polímeros tienen una importancia tecnológica potencial, que puede demostrarse por su presencia global en los productos de consumo. En comparación con la copolimerización, las mezclas de polímeros pueden proporcionar las propiedades deseadas a bajo costo mediante procesos físicos simples en lugar de enfoques químicos. Generalmente, la mezcla en estado fundido es una forma económica y conveniente de crear nuevos materiales con rendimientos modificados, y es el método preferido por las industrias. La búsqueda de una mayor comprensión de las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas de polímeros ha desarrollado nuevos principios y ha revelado nuevas oportunidades de investigación que pueden abordar una serie de cuestiones prácticas. Hay tres factores principales, morfología, miscibilidad y compatibilidad, que deciden principalmente el rendimiento de las mezclas de polímeros [52].

2.5.1 Mezclas poliméricas biodegradables

Las mezclas poliméricas son el método más económico y rentable para hacer que los polímeros sean biodegradables con características deseables a partir de la mezcla de diferentes materiales [53]. Este método es más fácil, rápido y económico en comparación con la copolimerización. El tiempo de degradación de las mezclas de polímeros está controlado por el elemento que es biodegradable [54]. Debido a sus beneficios a escala comercial, las mezclas de polímeros se consideran más útiles que los polímeros biodegradables de origen fósil en determinadas aplicaciones [55]. Se pueden procesar abundantes

polímeros biodegradables de origen natural para convertirlos en materiales plásticos útiles y utilizarlos para complementar mezclas con polímeros sintéticos. Los polisacáridos almidón y celulosa se han utilizado más ampliamente en las mezclas poliméricas biodegradables [56].

2.5.1.1 Mezclas basadas en almidón

En los últimos años, la adición de almidón a polímeros sintéticos se ha convertido en un interés creciente para la industria del plástico debido a que este puede favorecer su biodegradabilidad y biocompostabilidad [57]. Así que el almidón y sus mezclas representan la mayor parte de la capacidad de producción mundial de plásticos biodegradables [58]. Pero la mezcla entre un polímero sintético y almidón implica un desafío importante, porque varios de los polímeros sintéticos son hidrófobos y termodinámicamente inmiscibles con el almidón, lo que da lugar a mezclas incompatibles [59]. Así que el grado de adhesión entre dos polímeros inmiscibles se ve afectado por las estructuras de los polímeros y plastificantes, compatibilizadores, temperatura de proceso y cizallamiento aplicado [60]. Por otro lado, el almidón se puede procesar mediante técnicas tradicionales de procesamiento de polímeros, como la extrusión [61]. Dado que el almidón nativo existe en gránulos, el procesamiento por fusión del almidón nativo requiere un tratamiento termomecánico, acompañado de un plastificante para producir materiales a base de almidón [62]. El llamado almidón termoplástico (TPS) se produce mezclando almidón nativo con plastificante a una temperatura superior a la temperatura de gelatinización del almidón, típicamente entre 65 y 90°C. Los plastificantes reducen las fuerzas intermoleculares aumentando la movilidad de la cadena y mejorando la flexibilidad y extensibilidad del biopolímero [63].

2.5.1.2 Mezclas basadas en celulosa

En los últimos años, se produjo un rápido crecimiento en el consumo de compuestos poliméricos reforzados con fibra de celulosa, produciendo una combinación única de alto rendimiento, gran versatilidad y ventajas de procesamiento a un costo favorable. Entre otras mezclas utilizadas para tales productos poliméricos, las fibras de celulosa (CF) se convirtieron en una clase

importante de materiales de refuerzo que muestran muchas ventajas como baja densidad, poco daño durante el procesamiento, pocos requisitos en el equipo de procesamiento, biodegradabilidad, alta rigidez y precio relativamente bajo [64]. Estos materiales pueden derivarse y prepararse a partir de muchas fuentes, como aserrín, algodón [65], bonote [66], cartón ondulado reciclado [67], bagazo de caña de azúcar [68], entre otros. La celulosa es el componente principal de la madera y los productos no madereros y el material natural más abundante [69].

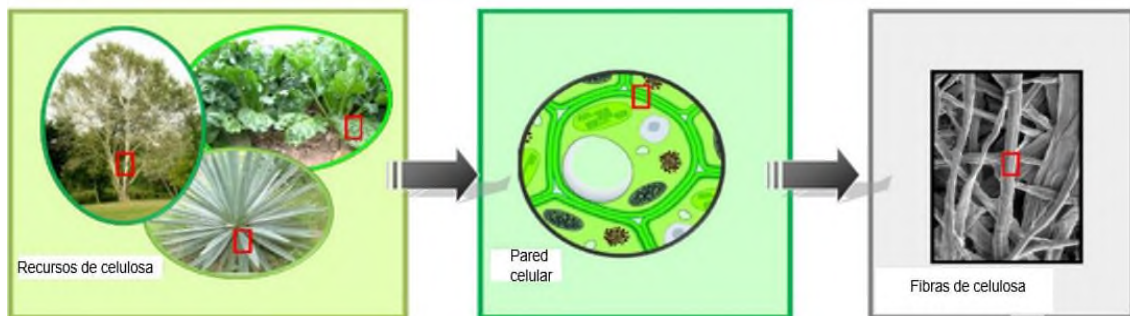


Figura 4. Diferentes recursos de celulosa que contienen CF [70].

2.6 Procesamiento de mezcla de polímeros

2.6.1 Extrusión

La extrusión es un proceso termomecánico donde se obtiene la conformación de un material plástico o similar a una masa forzándolo a través de un troquel o restricción [71]. La extrusión se usa ampliamente para la fabricación continua e intermitente de productos poliméricos porque permite la preparación de polímeros fundidos altamente uniformes a altas velocidades. Además, el uso de una extrusora permite la fusión del polímero para la formación de película [72].

Hay dos categorías amplias de extrusoras: extrusoras de un solo tornillo y de doble tornillo. La extrusora de un solo tornillo sigue siendo hoy en día la forma principal de extrusora (Figura 5), debido a la facilidad de producción y costos de equipo más bajos. La extrusora de un solo tornillo se utiliza actualmente para trabajos más simples como fundir, plastificar y descargar la masa fundida para la producción de películas, tubos, perfiles, etc. [73]. Las extrusoras de doble tornillo se han utilizado principalmente para la extrusión y composición de polvos

poliméricos, con el fin de obtener una mezcla dispersiva de alta calidad con tiempos de residencia bien definidos. También se usan estos tipos de extrusora para polímeros sensibles a la temperatura y extrusión reactiva (polimerización y modificaciones de polímeros) [72]. Las extrusoras de doble tornillo, de acuerdo con sus características específicas, pueden abordar las tareas más complejas como homogeneizar, dispersar pigmentos y aditivos, alear, mezclar reactivos, concentrar, desvolatilizar, polimerizar, etc. [73].

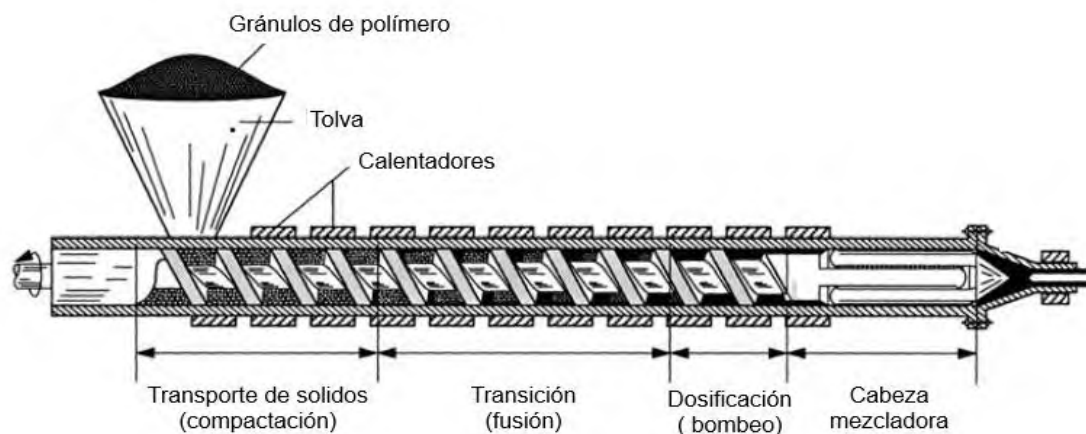


Figura 5. Extrusora de un solo tornillo [74].

2.6.2 Extrusión reactiva

Es un tipo de proceso de extrusión en el que los componentes se unen primero mediante una reacción química. Las extrusoras de doble husillo son especialmente adecuadas para el proceso de extrusión reactiva debido a sus excelentes propiedades de mezcla como el control extendido de la distribución y el mezclado del tiempo de residencia, pero también sus capacidades superiores de transferencia de calor y masa [73].

3. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad existe la necesidad de obtener materiales poliméricos biodegradables y con ello reemplazar en gran medida a muchos de los plásticos convencionales, dado el efecto adverso que ha generado durante décadas la acumulación de plásticos en el medio ambiente. Una importante alternativa en la obtención de materiales poliméricos biodegradables es la combinación de polímeros naturales con polímeros sintéticos, considerando que polímeros provenientes de fuentes naturales pueden ayudar en la biodegradación de los polímeros sintéticos. La combinación de los polímeros naturales y sintéticos permitiría favorecer el comportamiento biodegradativo y mantener las propiedades físicas, químicas, morfológicas, mecánicas y térmicas de los materiales plásticos convencionales, para seguir siendo utilizados en diversas aplicaciones. Es por ello, que en este proyecto se revisa la obtención de mezclas de polímeros naturales almidón y celulosa con polímeros sintéticos. Se eligió para esta búsqueda de información, los materiales basados en la técnica de procesamiento por extrusión, dado que es una de las técnicas más utilizadas para el procesamiento de polímeros sintéticos convencionales.

4. OBJETIVOS DE LA REVISIÓN

4.1 Objetivo general

Realizar una revisión bibliográfica acerca de mezclas de polímeros naturales con polímeros sintéticos mediante procesamiento por extrusión.

4.2 Objetivos específicos

1. Realizar una búsqueda bibliográfica de mezclas binarias y ternarias de almidón y celulosa con polímeros sintéticos
2. Organizar y resumir cada una de los artículos encontrados en la literatura resaltando los puntos de interés.
3. Revisar dentro de la información bibliográfica las características del sistema polímero natural/sintético en términos de las propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas, reológicas, propiedades de barrera, biodegradabilidad, óptica, entre otras. Y la influencia del contenido de aditivos (compatibilizantes, rellenos, plastificantes, entre otros) en las mezclas poliméricas biodegradables.

5. METODOLOGÍA

5.1 Criterios de búsqueda

Se realizó la búsqueda de artículos sin importar la antigüedad tanto en español como en inglés. Se priorizo la búsqueda de artículos experimentales referentes a mezcla de polímeros naturales y sintéticos que mencionan en sus experimentos una prueba de biodegradación, o bien que tuvieran como objetivo un producto biodegradable.

5.2 Fuentes de información

Se consultaron las bases de datos de libre acceso y restringido como ejemplo; ScienceDirect, Springer, Wiley, Emerald, GoogleScholar, entre otros. También se utilizaron bases de datos en español como Redalyc, Scielo, y algunos otros.

5.3 Estrategia y proceso de búsqueda de información

En la estrategia y proceso de búsqueda de artículos de investigación se utilizaron palabras clave que están relacionadas con el tema de interés de la investigación, tanto en inglés como español. Por ejemplo, en la búsqueda de información general las palabras clave fueron: polímeros termoplásticos, polímeros biodegradables, polímeros naturales, mezclas biodegradables, películas biodegradables, extrusión de polímeros, polímeros naturales/sintéticos. En la búsqueda de manera específica, las palabras de interés fueron: procesamiento de almidón, celulosa y mezclas con polímeros sintéticos biodegradables y no biodegradables. Al obtener los artículos de investigación necesaria, estos fueron analizados leyendo sus resúmenes y conclusiones con el fin de identificar información relacionada con el tema.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA BÚSQUEDA

Se revisó la información sobre mezclas poliméricas biodegradables de polímero natural/polímero sintético reportados en la literatura. Dos de los componentes principales para el desarrollo de materiales poliméricos biodegradables, incluyendo mezclas poliméricas, son el almidón y la celulosa. Estos polímeros naturales han aportado la condición de biodegradación a un material cuya finalidad sea la de tener una vida útil corta y posteriormente de su uso, propiciar el deterioro mediante agentes ambientales, preferentemente a través de microorganismos. A continuación, se presenta un resumen de las propiedades, características de procesamiento por extrusión de mezclas basadas en almidón y celulosa, con otros polímeros sintéticos, cuya finalidad es la obtención de un material biodegradable.

6.1 Mezclas basadas en almidón

A continuación, se describen las mezclas por extrusión del almidón con polímeros sintéticos para fines biodegradables y para mejorar las capacidades del material, como las propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas, propiedades de barrera, la biodegradabilidad y la estabilidad a largo plazo, entre otras propiedades. En esta revisión también se reportan la utilización de compatibilizantes para mejorar la miscibilidad entre las mezclas de polímeros. Además, se muestra la incorporación de aditivos a las mezclas, como las fibras de celulosa (CF) o los nanorrellenos, ejemplo: la montmorillonita (MMT), nanowhiskers de celulosa, entre otros.

6.1.1 Mezclas de almidón con polímeros sintéticos no biodegradables

6.1.1.1 Almidón con PE

Entre las poliolefinas, el polietileno de baja densidad (LDPE) es más susceptible al ataque de microorganismos en determinadas condiciones. Una alternativa para promover el ataque de microorganismos al LDPE es la adición de almidón [75]. Una de las primeras investigaciones fue la de Psomiadou y col. [76], en el

cual prepararon mezclas de almidón de trigo soluble/LDPE y determinaron que al aumentar el contenido de almidón disminuía el rendimiento de los materiales compuestos, como menores propiedades mecánicas, mayor permeabilidad al gas, alta la tasa de transmisión de vapor de agua, pero mayor la biodegradabilidad. Arvanitoyannis y col. [77] prepararon mezclas de LDPE y almidón de arroz o patata y también mostraron que a altas cantidades de almidón comenzaban a tener un efecto adverso en las propiedades mecánicas y la permeabilidad al gas y la tasa de transmisión del vapor de agua (WVTR; por sus siglas en inglés), pero la tasa de biodegradabilidad de las mezclas mejoró cuando el contenido de almidón excedió el 10% (p/p) después del entierro en suelo y exposición en un biorreactor. Raj y col. [78] mezclaron en solución y en extrusión almidón/LDPE con el objetivo de hacer que películas de LDPE fueran parcialmente biodegradables. La extrusión mostró un mejoramiento significativo de las propiedades mecánicas que las mezcla en solución, pero se reveló que los sistemas almidón/LDPE tienen una morfología de dos fases lo que indica la inmiscibilidad de la mezcla (Figura 6).

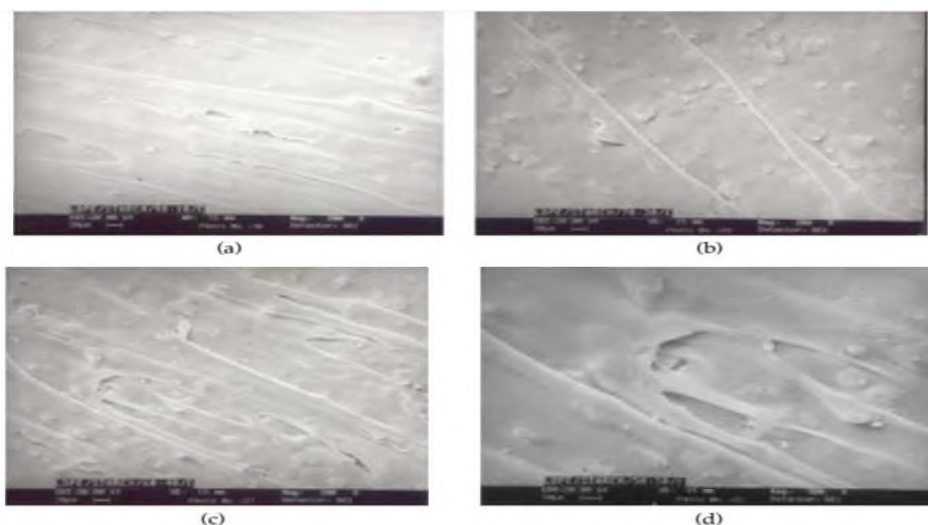


Figura 6. Micrografías SEM de película de almidón extruido/LDPE. (a) almidón/LDPE (90/10); (b) almidón/LDPE (70/30); (c) almidón/LDPE (60/40); (d) almidón/LDPE (50/50) [78].

En investigaciones recientes se encontró una mejora en el sistema de mezcla, en el que Vieyra Ruiz y col. [79] prepararon mezclas de almidón/LDPE, donde las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de la preparación que contuvo 39,9% de almidón fueron similares a las del LDPE puro, lo que indica la idoneidad

para todas las aplicaciones industriales del LDPE con la ventaja de la biodegradabilidad. De manera similar, Datta y col. [80] prepararon películas biodegradables por dispersión de almidón de maíz en una matriz de LDPE y se compararon con películas de LDPE puro. Se encontró que la película preparada de composición 60/30/10 en peso de LDPE/almidón/aditivo fue óptima en la resistencia a la tracción final y 140% de elongación a la rotura en comparación con LDPE virgen, considerando como base la resistencia mecánica para un propósito de aplicación de embalaje de película. Además, la capacidad de absorción de agua de la película mejoró con el aumento del contenido de almidón, haciendo que la película fuese más higroscópica y biodegradable con propiedades mecánicas reducidas. Además, Vieyra y col. [81] estudiaron el cambio en la morfología de la superficie resultante de la biodegradación de mezclas de almidón/LDPE durante un período corto. Las imágenes cronológicas de la microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 7) mostraron indicadores de biodegradación, como fracturas, roturas, cavidades y agujeros. El número y tamaño de los poros superficiales indicaron la erosión total en un área específica, lo que proporcionó información sobre el estado de biodegradación al momento de la evaluación. La mayor cantidad de erosión se observó en la muestra que contenía 40% de almidón, que también registró la mayor pérdida de peso.

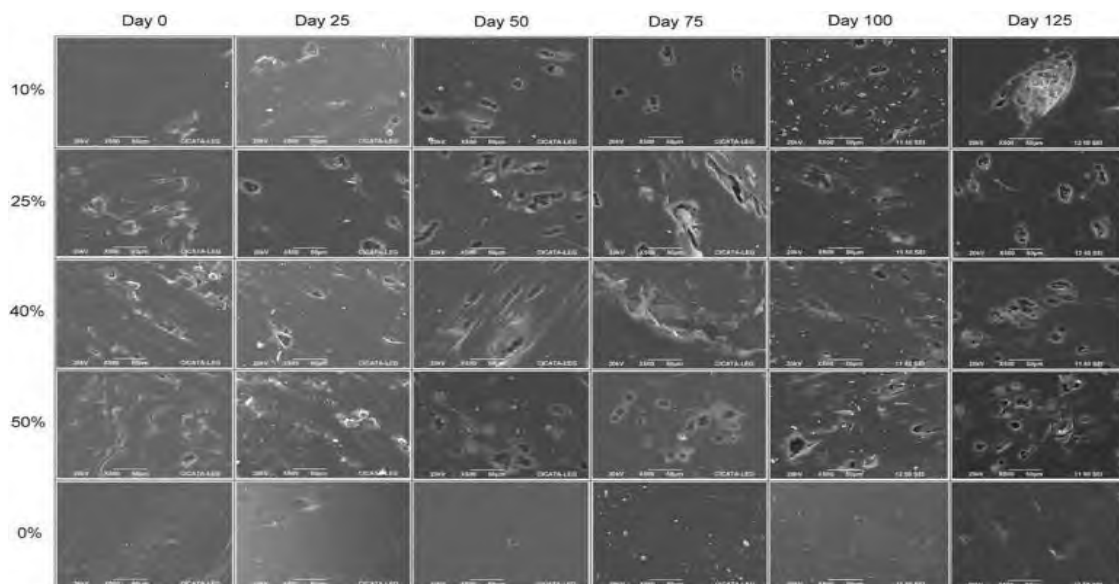


Figura 7. Micrografías por SEM (500X) de la evolución de la biodegradación en compostaje de muestras evaluadas en periodos de 25 días, durante 125 días [81].

Por otro lado, otros autores utilizaron almidón termoplástico (TPS) en las mezclas. Ejemplo, Pierre y col. [82] mostraron en TPS/LDPE una morfología característica de una mezcla de polímeros inmiscibles, en las que el tamaño de partícula aumentaba a medida que aumentaba el contenido de TPS. Particularmente a alto contenido de TPS reportaron una reducción drástica en las propiedades mecánicas, principalmente debido a la mala compatibilidad de fase y adhesión entre el almidón hidrófilo y el polímero sintético hidrófobo. De manera similar, Tena-Salcido y col. [83] evaluaron la influencia del contenido de almidón y la viscosidad del LDPE en la morfología (Figura 8), biodegradación y propiedades de tracción de la mezcla TPS/LDPE. La viscosidad del LDPE tuvo un efecto considerable sobre la morfología y la conectividad de las partículas de almidón. Por otro lado, se observó que en cantidades menores de TPS la mezcla mostró una morfología discreta que consistió en una gran población de pequeñas partículas redondas dispersas alrededor de algunas más grandes. Mientras que el aumento adicional de la concentración de TPS redujo el número de partículas esféricas menores y aumentó el número y tamaño de las partículas elípticas más grandes. Además, al aumentar el contenido de almidón, incrementó la biodegradación y la formación de poros en la superficie del material por la pérdida de TPS. Como consecuencia, las propiedades de tracción de las mezclas mostraron ser cada vez menores.

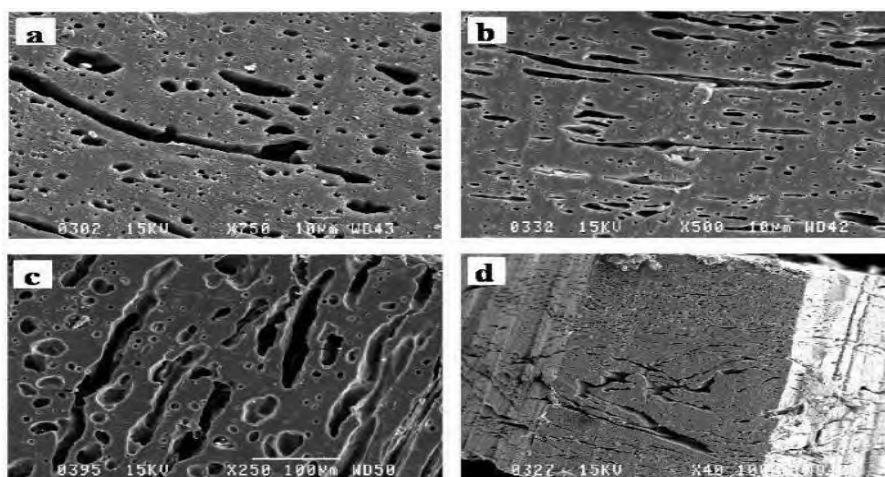


Figura 8. Efecto de la concentración de TPS sobre la morfología de mezclas de TPS/LDPE: (a) 32%, (b) 42%, (c) 51% y (d) 62% en peso de TPS [83].

Otros autores demostraron excelentes propiedades en ausencia de cualquier modificador interfacial y a pesar de los altos niveles de inmiscibilidad en el sistema polar-no polar TPS/LDPE. Tal es el caso de Rodriguez-Gonzalez y col. [84], que bajo las condiciones particulares de procesamiento fueron capaces de desarrollar mezclas continuas (altamente intercalados) con buenas propiedades mecánicas similares al PE puro. Los autores mencionan que con estas propiedades las mezclas deberían mejorar su potencial de biodegradación ambiental. Además, mencionan que el TPS a diferencia del almidón seco es capaz de fluir, por lo tanto, cuando se mezcla con otros polímeros sintéticos puede comportarse de manera similar a las mezclas polímero-polímero convencional. Por otro lado, el PE es bien conocido por su alto nivel de reciclabilidad junto con sus excelentes propiedades de material. La incorporación de almidón en PE ha sido probada y utilizada como un medio para mejorar la biodegradabilidad de los sistemas de PE mientras se mantienen las propiedades de las mezclas a un alto nivel [85]. Ejemplo, Anderson y col. [85] evaluaron el efecto del reprocesamiento de la mezcla de TPS/LDPE sobre la estructura y propiedades de una mezcla de TPS/LDPE en comparación con LDPE, sometidos de 5 a 10 ciclos de extrusión para simular los procesos de reciclaje. Los resultados obtenidos en este estudio indicaron que el reprocesamiento no altera significativamente las propiedades de las mezclas de TPS/LDPE. Los autores afirman que la mezcla de TPS/LDPE presenta una capacidad de reprocesamiento similar a la de LDPE para las condiciones experimentales utilizadas.

La incompatibilidad entre el almidón y el LDPE se ha intentado resolver mediante la modificación química del almidón o del LDPE y el uso de compatibilizadores que contienen grupos capaces de formar puentes de hidrógeno con hidroxilos del almidón [86]. En las primeras utilidades de compatibilizantes en estas mezclas, autores como Sastry y col. [87] incorporaron aceite vegetal como compatibilizante a la mezcla de almidón/PE, de modo que mejoró la calidad de películas obtenidas, además de actuar como pro-oxidante para acelerar la degradación de las películas. Thakore y col. [88] realizaron mezclas de almidón/LDPE y almidón/LDPE/acetato de almidón (STAc). Las mezclas con contenido de STAc mostraron mejor dispersión de partículas de almidón en la

matriz con una morfología más uniforme, mejorando la adhesión interfacial entre las dos fases y exhibiendo propiedades mecánicas mejoradas y más interesantes que las mezclas binarias de almidón/LDPE, ya que el STAc hace hidrófobo al almidón. Por lo tanto, se observó que los resultados dependen del contenido de STAc. Los estudios de biodegradación mostraron que STAc exhibió una tasa de degradación más baja que el almidón nativo. Thakore y col. [89] estudiaron almidón esterificado (ftalato de almidón) /LDPE y almidón/LDPE. Las mezclas de almidón modificado/LDPE mostraron una mayor degradación en el suelo y obtuvieron buenas propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de mezclas parcialmente biodegradables. Kim y col. [90] evaluaron la degradabilidad térmica y biodegradabilidad de películas preparadas a partir de mezclas de almidón de patata hidroxipropilado/PE al medir los cambios del índice de carbonilo y las propiedades mecánicas de las películas. Los autores sugirieron que la biodegradabilidad de las películas puede acelerarse mediante la adición de almidón hidroxipropilado. Ratanakamnuan y col. [91] investigaron los efectos del contenido de almidón, el contenido de fotosensibilizador y el compatibilizador anhídrido maleico (MA) sobre la fotobiodegradabilidad de las mezclas almidón de plátano/LDPE. Los resultados mostraron que la presencia de estos aditivos en las películas dio lugar a un material que se degrada más rápido que el LDPE puro y con el aumento del contenido de almidón de plátano favoreció la fotodegradación de las películas. Además, después de la biodegradación mediante una prueba de enterramiento en suelo, las películas de almidón de plátano/LDPE se degradaron en función del contenido de almidón. También, Gupta y col. [92] utilizaron el compatibilizador MA en las mezclas de almidón/LDPE para obtener películas mediante la técnica de soplado de película y extrusión. La estabilidad térmica y el comportamiento de fusión de las películas sopladas permanecieron inalteradas y mejorando la flexibilidad de las películas. Las películas preparadas con una mezcla de almidón de patata al 7,5% resultó ser la mejor película desde el punto de vista de la aplicación de envases. Ali y col. [93] prepararon películas de almidón de tapioca/LDPE y mostraron que en altos contenidos de almidón causaban una disminución en las propiedades mecánicas como la fuerza de tracción y el alargamiento a la rotura (Figura 9 (a) y (b)). Sin embargo, la adición del compatibilizador MA a las mezclas mejoró la adhesión interfacial entre los dos materiales y mejoró las propiedades mecánicas

como el aumento de la fuerza de tracción de las películas (Figura 9 (c)). También se encontró que un alto contenido de almidón aumenta la tasa de biodegradabilidad de las películas de almidón de tapioca/LDPE.

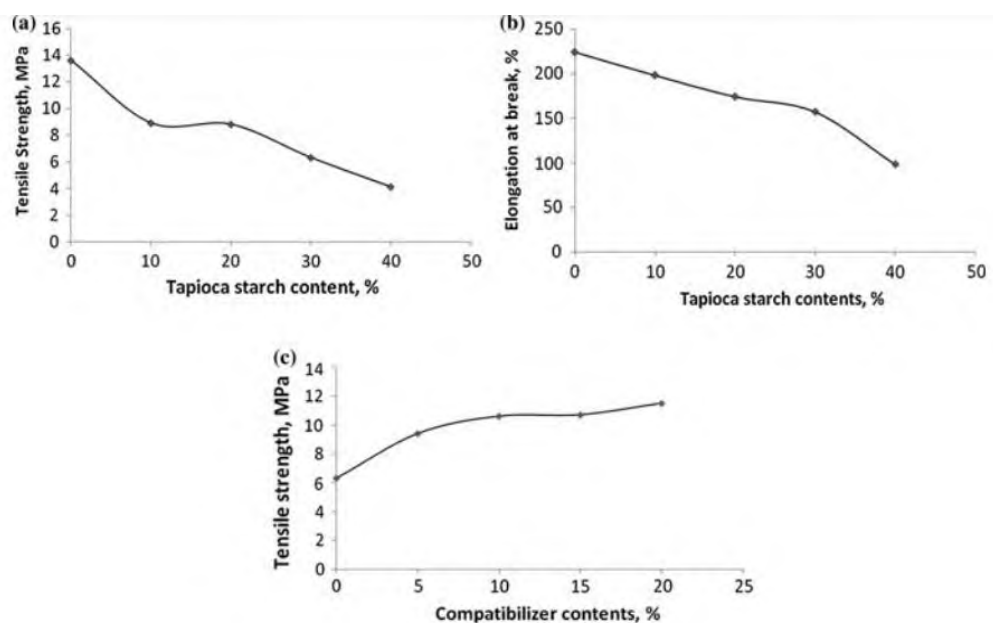


Figura 9. Comportamiento mecánico de los compuestos almidón de tapioca/LDPE. (a) fuerza de tracción de películas de almidón de tapioca/LDPE con varios contenidos de almidón, (b) alargamiento a la rotura de las películas de almidón de tapioca/LDPE con varios contenidos de almidón, y (c) fuerza de tracción de las películas de almidón de tapioca/LDPE con varios contenidos de compatibilizadores [93].

Otros autores también estudiaron la mezcla de almidón con LDPE utilizando compatibilizantes, plastificantes y en muchos de los casos utilizaron otros aditivos. Ejemplo, Huang y col. [94] utilizaron compatibilizador MA y ácido acrílico con un plastificante glicerol en las mezclas de almidón de tapioca/LDPE. Los resultados mostraron alto contenido de biodegradación y propiedades mecánicas aceptables, esto se logró ajustando adecuadamente los contenidos de compatibilizantes y plastificantes. Por otro lado, debido a la naturaleza hidrófila del TPS los productos obtenidos solo con TPS tienen malas propiedades mecánicas cuando se exponen a condiciones ambientales como lluvia o humedad. Por lo que hay investigaciones donde el objetivo ha sido disminuir la capacidad de absorción de materiales de almidón a través de las mezclas con

PE. Ejemplo, Pervaiz y col. [95] prepararon un material termoplástico con baja absorción de agua a partir de la mezcla TPS/PE con la utilización del compatibilizador MA y peróxido de dicumilo (DCP). Este producto experimentó una reducción significativa de la absorción de agua de hasta un 35% al usar estos polímeros y aditivos. Así que la adición de polímeros a base de petróleo al TPS reduce la sensibilidad al agua del TPS y mejora las propiedades mecánicas. Por otro lado, Yamak y col. [96] realizaron la mezcla de TPS/LDPE con nanopartículas de plata para aplicaciones de empaques de comida y utilizando estearato de zinc como compatibilizador. Los resultados mostraron que las mezclas compatibles se obtuvieron con concentraciones bajas de almidón y el mejoramiento de las propiedades mecánicas, mientras que las aglomeraciones de partículas de almidón en la mezcla se produjeron con concentraciones altas de almidón. Por último, la incorporación de nanopartículas de plata como agente antibacteriano no mostró algún efecto. Pirooz y col. [97] prepararon películas de almidón de maíz/LDPE/ácido cítrico modificado con montmorillonita (Figura 10) y usando el sorbitol como plastificante para la obtención de una película de envasado con buena propiedad antimicrobiana.

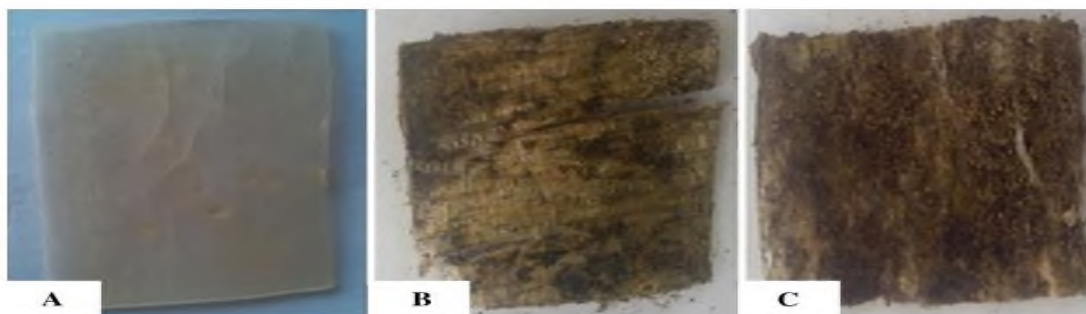


Figura 10. Imágenes de la muestra del compuesto almidón de maíz/LDPE/ácido cítrico en la prueba de degradación. A) Antes del entierro, B) después de 1 mes y C) después de 2 meses [97].

Los resultados revelaron que las películas obtuvieron buenas propiedades de barrera contra el oxígeno y tenían propiedades mecánicas apropiadas como material de embalaje. En la prueba de biodegradabilidad se encontró que la película se degradó en un 13% después de 98 días en la prueba de enterramiento en suelo, por lo que se considera excelente para este tipo de material. Ali y col. [98] utilizaron glicerol y oleína a base de aceite de palma para comparar el efecto de los plastificantes y el contenido de almidón en

biocompuestos de almidón de yuca/LDPE y el uso de MA como compatibilizador. En las biopelículas con la adición de cantidades fijas de oleína a base de aceite de palma mostraron un excelente procesamiento de película en comparación con el glicerol. La incorporación de este almidón para la generación de las biopelículas redujo significativamente las propiedades físico-mecánicas de los productos finales, pero los biocompuestos a base de almidón de yuca presentaron mayor capacidad de expansión y resistencia a la fusión. Los autores mencionan que esta mezcla se puede procesar mediante extrusión.

Además, algunos autores utilizaron fibras de celulosa o derivados de celulosa en las mezclas para incrementar las propiedades de los compuestos. Ejemplo, Ahmadi y col. [99] evaluaron el efecto de las nanofibras de celulosa (CNF) y las nanofibras de celulosa acetiladas (ACNF) sobre las propiedades de LDPE/TPS/PE-g-MA. En la utilización de ACNF tuvieron propiedades mecánicas más altas que las mezclas reforzadas con CNF. La biodegradabilidad y la capacidad de absorción de agua de las mezclas mejoraron debido a la incorporación de ambas nanofibras, cuyos efectos fueron más pronunciados en las mezclas con CNF que en las reforzadas con ACNF. Los resultados demostraron que las mezclas de LDPE/TPS/PE-g-MA reforzadas con ACNF podrían satisfacer los productos de desecho para aplicaciones de empaque, gracias a la combinación de propiedades mecánicas superiores y biodegradabilidad. Recientemente, Kaboorani y col. [100] investigaron compuestos de TPS/LDPE con y sin compatibilizador MA y nanocristales de celulosa (CNC). Los resultados revelaron que los compuestos TPS/LDPE que contienen MA y CNC exhibieron una barrera mecánica y de vapor más alta, y propiedades de adsorción de agua más bajas que los compuestos TPS/LDPE sin MA y CNC. Se demostró que la adición de CNC permite la producción de compuestos TPS/LDPE con propiedades superiores. Los autores mencionan que podrían aplicarse como productos sostenibles en diversas industrias, ya que podría ser un método eficaz y sostenible para reducir la utilización global de LDPE en la producción de compuestos de TPS/LDPE.

Por otro lado, otros autores realizaron mezclas biodegradables de TPS/polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Ejemplo, Shujun y col. [101] reportaron la biodegradabilidad de la película de TPS/LLDPE utilizando almidón

de maíz, compatibilizante MA y peróxido de dicumilo (DCP). El peso de la película después de una prueba de biodegradación se redujo más de un 3% durante 30 días y un 4% durante 60 días. Los autores mencionan que esta película podría utilizarse como plástico biodegradable. Nguyen y col. [102] prepararon materiales de TPS/LLDPE por extrusión para después obtener películas por soplado de película utilizando almidón de papa. Los autores obtuvieron una buena dispersión de la fase TPS en la matriz LLDPE. Además, reportaron que la morfología, propiedades mecánicas y térmicas de la mezcla cambiaron con la cantidad creciente de TPS. Los resultados mostraron que más de 10% del peso de la película se degrada después de 5 meses en el ambiente de compostaje. Recientemente, Panrong y col. [103] desarrollaron películas llamadas “inteligentes” utilizando el té verde en la mezcla de TPS/LLDPE, donde el TPS provino de almidón acetilado y nativo. Los autores mostraron que las películas TPS-té verde/LLDPE dependían del contenido de LLDPE que produjeron una capacidad antioxidante del aceite de soja y del extracto de té verde que estabilizó el color rojo del tocino y limitó el crecimiento microbiano. Además, los hallazgos indicaron el potencial del almidón acetilado y el té verde para producir un embalaje inteligente para productos alimenticios sensibles a la oxidación, a saber, tocino y aceite comestible.

6.1.1.2 Almidón con PP

La adición de almidón en polipropileno ha sido promovida como una técnica para incrementar su biodegradabilidad. Alternativamente, la adición de PP a TPS ha sido para mejorar los inconvenientes del TPS como las pobres propiedades mecánicas y la hidrofiliidad. Algunas combinaciones de TPS/PP preparadas mediante procesamiento en extrusión fueron realizadas por los siguientes autores. Ejemplo, Pang y col. [104] utilizaron residuos agrícolas que contienen almidón para la preparación de mezclas de TPS/PP e investigaron el comportamiento de degradación de estas mezclas durante pruebas de absorción de agua, biodegradación aeróbica y enterramiento en suelo. Se encontró que la tasa de biodegradación de las mezclas depende del comportamiento de absorción de agua y la estructura del componente de almidón, es decir que la mayor ganancia de peso por la absorción de agua se observó para las mezclas

de almidón con alto contenido de amilopectina, a su vez la amilopectina fue más susceptible a la biodegradación por los microorganismos. Además, la biodegradación fue más significativa en pruebas de enterramiento en suelo interior que en pruebas a exterior. Los mismos autores, Pang y col. [105] prepararon TPS obtenido de residuos agrícolas que mezclaron con PP para estudios de intemperismo natural. Estas mezclas mostraron una mejor resistencia a la intemperie natural y el bajo contenido de almidón en los desechos agrícolas redujo la ocurrencia de los ciclos de hinchamiento-contracción del almidón; por lo tanto, ralentizó la propagación de grietas y disminuyó el riesgo de ataque microbiano. En contraste, el alto contenido de almidón alentó el proceso de biodegradación. Por otro lado, las mezclas TPS/PP resultan ser altamente inmiscibles, y para mejorar esta inmiscibilidad entre las dos fases se ha hecho uso de compatibilizadores los cuales incrementan la adhesión interfacial. El uso de un compatibilizador tal como el polipropileno injertado con anhídrido maleico (MA-g-PP) es común en las mezclas de TPS/PP para mejorar la adhesión interfacial de las fases compuestas. El grupo funcional anhídrido maleico que se injerta en PP forma enlaces covalentes con el almidón hidrófilo [106]. En este contexto, Mousavi y col. [107] prepararon mezclas de TPS/PP con compatibilizadores MA y EVA, modificado mediante nanopartículas contenidas en la cáscara de huevo (CaCO_3) como relleno. Los resultados mostraron que la deformación en el punto de ruptura y la propiedad mecánica en el módulo de Young mejoraron en las muestras preparadas. Los autores concluyeron que el aumento de la cantidad de almidón y cáscara de huevo da lugar a un aumento de la absorción de agua y la absorción de agua hace susceptible a la degradación del almidón. Además, mostraron que los compatibilizadores son apropiados en acelerar el proceso de biodegradación. Por otro lado, Yang y col. [108] prepararon compuestos de almidón/PP reforzados con fibra de bambú (BF). Se encontró que los contenidos de almidón y BF tuvieron una influencia significativa en las propiedades de los materiales compuestos. Con el aumento del contenido de BF, la propiedad mecánica en la tracción de los compuestos disminuye hasta cierto punto, pero mejoraron la propiedad de flexión y la absorción de agua, por lo tanto, hubo un aumento en la biodegradación.

6.1.1.3 Almidón con EVA

En condiciones de procesamiento compatibles, la posibilidad de mezclar almidón con etileno-vinil acetato (EVA) es alta [109]. El EVA muestra una buena adherencia, una buena flexibilidad y propiedades mecánicas controladas. El EVA no es un polímero biodegradable, pero su mezcla con almidón puede proporcionar cierta biodegradabilidad a la mezcla [110]. Para este tipo de mezclas, autores como Sesinni y col. [111] mezclaron TPS/EVA y utilizaron bentonita natural como compatibilizador entre ambas fases. Los resultados mostraron que la estabilidad térmica del almidón se incrementó de acuerdo con el contenido de EVA en la mezcla, mientras que la compatibilidad entre ambas fases poliméricas se incrementó al agregar las nanoarcillas. Además, las pruebas de desintegración mostraron que las mezclas TPS/EVA sin arcilla tuvieron interacciones positivas que retrasan la desintegración de la matriz TPS en compostaje, mejorando así la estabilidad del TPS, pero se observó una mayor compatibilidad al agregar bentonita natural, ya que los nanocompositos experimentaron una menor desintegración durante el compostaje (Figura 11) y mostraron una dispersión más uniforme de la fase TPS en la matriz EVA.

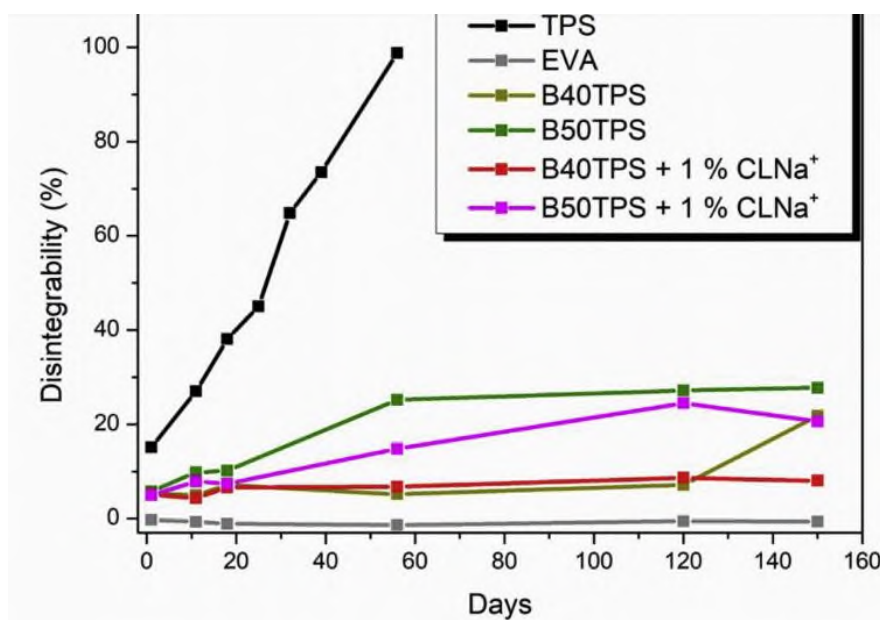


Figura 11. Grado de desintegración en condiciones de compostaje para todos los materiales en función del tiempo [111].

Los autores indicaron que las mezclas de TPS/EVA pueden ser fácilmente procesables por extrusión con métodos industriales tradicionales, obteniendo materiales basados en TPS con rendimientos mejorados para posibles aplicaciones industriales. Además, mencionaron que la combinación de polímeros biodegradables como TPS con polímeros no biodegradables como el EVA conduce al aumento del porcentaje de polímero compostable en materiales parcialmente degradables, dando una posible solución para la vida útil final de estos materiales después de su uso. Garcia y col. [109] prepararon mezclas de EVA/almidón/arcilla organomodificada (C20A). Los autores obtuvieron un nanocompuesto con buena homogeneidad y buenas características físicas, donde la arcilla permitió mejorar la compatibilidad entre el almidón y EVA. De acuerdo a pruebas de compostaje, se formó una degradación microbacteriana uniforme en las películas obtenidas (Figura 12).

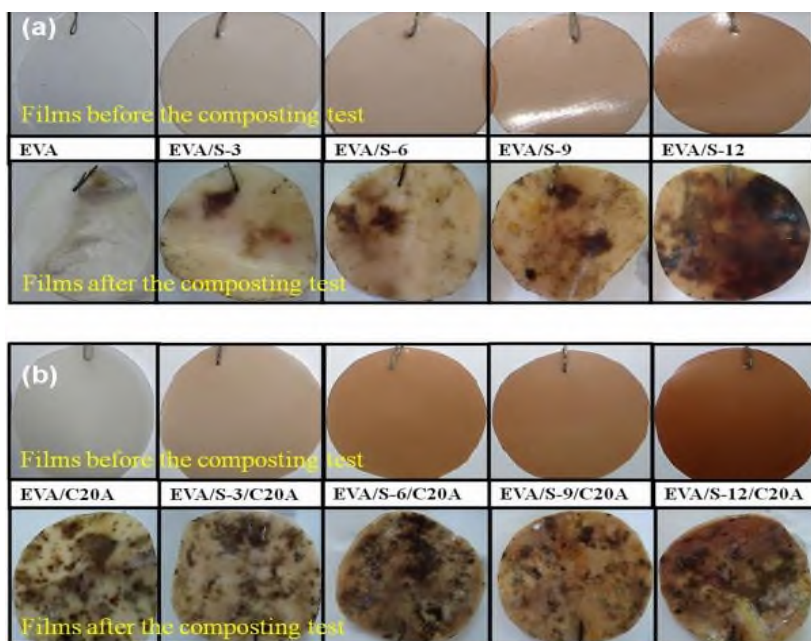


Figura 12. Películas antes y después de la prueba de compostaje. a) EVA y Mezclas de almidón/EVA. b) Nanocompuestos de EVA/C20A y EVA/almidón/C20A [109].

Sesinni y col. [112] prepararon un nanocompuesto de nanocristales de almidón (SNCs)/EVA. Las propiedades mecánicas y térmicas de la matriz pura se mejoraron mediante la adición de SNC, gracias al fuerte enlace de hidrógeno entre la superficie de los nanorrellenos y los grupos acetato de la matriz. Este

trabajo proporcionó información importante sobre la posibilidad de introducir SNC en una matriz polimérica mediante procesamiento por fusión. Hamadache y col. [110] prepararon compuestos biocompostables almidón/EVA, donde la compatibilidad mejoró mediante la adición de (PE-g-MA), mejorando así las propiedades mecánicas, como el aumento en la resistencia a la tracción y en el módulo de Young de los compuestos. Sin embargo, al aumentar el contenido de almidón, el alargamiento a la rotura disminuyó. También, mejoraron las propiedades térmicas con la adición del compatibilizador PE-g-MA, pero la estabilidad térmica de los compuestos almidón/EVA disminuyó al aumentar el contenido de almidón. Las propiedades mecánicas de los compuestos de almidón/EVA compatibilizados se mejoraron con el aumento del contenido de almidón y esto se atribuyó a las interacciones interfaciales mejoradas entre el almidón y el EVA.

6.1.2 Mezclas de almidón con polímeros sintéticos biodegradables

6.1.2.1 Almidón con PCL

La policaprolactona (PCL) tiene excelentes propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad. Sin embargo, la PCL sigue siendo más cara que los plásticos convencionales y la tasa de degradación no es completamente satisfactoria en algunos casos [113]. Debido a su bajo punto de fusión de aproximadamente 65°C, es difícil de procesar mediante técnicas convencionales para materiales termoplásticos. Sin embargo, esta dificultad se ha ido superando mezclando PCL con almidón. Se ha demostrado que la mezcla de almidón con PCL mejora su procesabilidad y además promueve su biodegradación [114]. Además, las mezclas de PCL y almidón ofrecen beneficios de rendimiento en función de los costos con una mayor biodegradabilidad, el almidón puede mejorar la biodegradabilidad y reducir el costo, mientras que la PCL ofrece buenas propiedades mecánicas [115]. Unas de las primeras investigaciones encontradas sobre el procesamiento en extrusión de almidón/PCL fueron realizadas por Myllymäki y col. [116], donde mostraron que TPS/PCL tiene mejoras en las propiedades mecánicas, propiedades de barrera al vapor de agua y al oxígeno en relación con las propiedades de películas de TPS puro. Contrariamente, el

aumento en el contenido de PCL perjudicó las propiedades de barrera al oxígeno, al tiempo que mejoró las propiedades de barrera al agua. Los autores afirmaron que los parámetros de procesamiento tuvieron un efecto notable sobre las propiedades mecánicas y de permeabilidad de las películas. Además, Averous y col. [117] indicaron una baja compatibilidad entre las fases en la mezcla. En determinadas condiciones térmicas del almidón y al mezclar con PCL, las propiedades mecánicas resultaron con mejora en la resistencia al impacto y un aumento en el módulo de los materiales. La adición de PCL a la matriz de TPS permitió superar las debilidades del TPS puro: baja resiliencia, alta sensibilidad a la humedad y alta contracción, incluso a baja concentración de PCL. Los autores reportaron que este tipo de mezcla es un enfoque interesante para producir materiales biodegradables de bajo costo. De la misma manera, Shin y col. [118] mostraron que PCL y TPS son mezclas termodinámicamente inmiscibles. Sin embargo, forman mezclas compatibles como resultado de la interacción de puentes de hidrógeno entre el éster de PCL y los grupos -OH del almidón. Además, con el aumento del contenido de TPS, la propiedad mecánica en la resistencia a la tracción y el alargamiento disminuyeron con el aumento del módulo. Beltrán y col. [119] presentaron el estudio de la degradación en composta de mezclas de almidón termoplástico de yuca/PCL. Los resultados determinaron que la adición de almidón disminuye las propiedades mecánicas de las mezclas. También encontraron que las mezclas TPS/PCL forman dos fases inmiscibles entre sí y que el tamaño de la fase dispersa aumenta conforme se incrementa el contenido de almidón. Los autores mencionan que las mezclas estudiadas presentan una potencial alternativa biodegradable a los plásticos convencionales. Correa y col. [120] prepararon mezclas biodegradables de almidón termoplástico plastificado con urea (UTPS)/PCL. Los resultados mostraron la inmiscibilidad de todas las mezclas y una buena dispersión de TPS en la matriz de PCL hasta un 50% en peso. Además, el UTPS aumentó la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas con el aumento de PCL. Los autores mencionan que estas mezclas pueden ser vehículos para la liberación controlada o lenta de nutrientes al suelo mientras se degradan o dependiendo de la aplicación, es posible aumentar las propiedades mecánicas de UTPS con pequeñas cantidades de PCL.

En los estudios anteriores, se añadió almidón plastificado con PCL para formar mezclas. Sin embargo, algunos de estos materiales compuestos no mostraron buenas propiedades mecánicas debido a la mala adhesión interfacial entre la matriz polimérica y el almidón. Para mejorar la compatibilidad de las mezclas biodegradables, algunos autores optaron por utilizar almidones modificados o compatibilizantes. En este contexto, autores como Wootthikanokkhan y col. [121] prepararon almidón modificado/PCL. Los resultados mecánicos de la prueba de tracción de las diversas mezclas modificadas muestran que los módulos y las tensiones de tracción de los materiales eran más altos que los de la mezcla sin modificar. Sin embargo, el alargamiento a la rotura y la tasa de biodegradación disminuyeron con el contenido del modificador. Ikeo y col. [122] prepararon mezclas de TPS/PCL mediante la adición de MA a PCL, lo cual mejoró la compatibilidad y resultó en propiedades dinámicas mejoradas. También añadieron arcilla y mostraron un TPS disperso, lo que mejoró la compatibilidad con PCL. Además, la plastificación del almidón con glicerina y agua tuvo una compatibilidad mejorada. De igual manera, Shin y col. [115] prepararon mezclas de TPS/PCL utilizando el compatibilizador MA, resultando en una compatibilización mejorada debido a la reacción de los grupos carboxilo en la cadena principal del almidón con los grupos hidroxilo de los extremos de la cadena PCL. Además, sin la utilización de algún plastificante, Hande y col. [123] mostraron que la adición de MA también mejora la adhesión interfacial entre las mezclas de almidón/PCL y se encontró que la adición de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) aumenta la rigidez mientras que disminuye la elasticidad de la matriz polimérica y reduce significativamente la estabilidad térmica del componente PCL en el compuesto. Jianyu y col. [124] utilizaron el compatibilizador metilendifenil diisocianato (MDI), en el cual mejoraron las propiedades mecánicas y la interfaz de la mezcla almidón/PCL. Sin embargo, el aumento del contenido de almidón afectó las propiedades mecánicas, la propiedad física en la temperatura máxima de fusión y la entalpía de fusión, la mecánica dinámica y llevó a una degradación acelerada de la mezcla. En este estudio se indicó que las mezclas de almidón y PCL pueden presentar un potencial significativo para aplicaciones biomédicas.

Las fibras de celulosa vegetal se han utilizado como refuerzo de una matriz polimérica para fabricar compuestos ecológicos, debido a sus notables ventajas, que incluyen renovabilidad, biodegradabilidad, bajos costos, buen rendimiento mecánico y la posibilidad de preparar compuestos más ligeros [125]. El sisal es una de las fibras naturales más utilizadas a nivel mundial [126]. En las siguientes investigaciones encontradas en la literatura se muestran como alternativa mezclar almidón/PCL y fibras sisal de bajo costo. Autores como Cyras y col. [127], quienes prepararon mezclas de almidón/PCL/fibras sisal y demostraron que, con el aumento del contenido de fibras, las propiedades mecánicas mejoran con el aumento de la resistencia mecánica y el módulo elástico de los materiales compuestos, lo que confirmó la acción reforzante de las fibras. Sin embargo, las condiciones de procesamiento durante la extrusión de compuestos afectaron fuertemente las propiedades finales de los materiales estudiados. Otros autores utilizaron TPS en sus mezclas, así como Campos y col. [126] realizó la mezcla TPS/PCL con fibras sisal (5 % y 10 % en peso), donde los resultados se vieron afectados principalmente por la falta de adhesión en la interfaz entre la matriz y las fibras, pero la adición de TPS promueve la biodegradación de PCL y la incorporación de fibras de sisal permitió una degradación más predecible y controlada de la matriz. Los autores mencionan que la resistencia al cizallamiento interfacial entre el sisal y la matriz puede mejorarse mediante la modificación química de la superficie de la fibra. De la misma manera, De Campos y col. [125] demostraron que el TPS promueve la biodegradación de PCL y la incorporación de fibras de sisal también permite la degradación controlada de la matriz de una manera más predictiva en la mezcla PCL/TPS/fibras sisal. Además, las fibras se dispersaron bien en la matriz y las mezclas con un mayor contenido de fibra mostraron cierta aglomeración de fibras, mientras que a menores contenidos de fibra mostraron mayor cristalinidad y menor capacidad de absorción de agua. Campos y col. [128] incorporaron whiskers de sisal (SW) a matrices de TPS y TPS/PCL, donde demostraron que a menor contenido de SW la dispersión y la interacción fue buena con las matrices, por lo que la SW como refuerzo aumentó la biodegradabilidad de las matrices y mejoró las propiedades mecánicas de las mezclas comparado con el TPS puro, pero el efecto de refuerzo fue más pronunciado en las mezclas de TPS/PCL que en la matriz de TPS.

Otros autores han incorporado compuestos activos con capacidad de eliminación de oxígeno y propiedades antimicrobianas a las mezclas de almidón/PCL. Ejemplo, Alix y col. [129] prepararon mezclas de TPS/PCL con la incorporación de quitosano con propiedades antimicrobianas y con capacidad de absorción de agua mediante el ajuste en la formulación y el proceso de extrusión. Los autores mencionan que los productos obtenidos pueden funcionar como envases para mejorar la idoneidad para el contacto con los alimentos. Mahieu y col. [130] desarrollaron películas de TPS con catalizadores ácido ascórbico y polvo de hierro como eliminadores de oxígeno. Los resultados mostraron buenas propiedades de eliminación de oxígeno, y para mejorar la resistencia mecánica de la película captadora de oxígeno se mezcló TPS/ácido ascórbico/polvo de hierro con PCL. Khalid y col. [131] desarrollaron híbridos PCL/almidón/cáscara de granada para obtener productos con actividad antimicrobiana. Las películas mostraron una buena actividad antimicrobiana, y se observó que el PCL es una matriz biodegradable eficaz que puede utilizarse para desarrollar materiales de envasado. Los autores hacen mención que el almidón de maíz no sólo reduce el costo, sino que también funciona como relleno mejorando las propiedades mecánicas de la matriz y es biodegradable esperando que se pueda utilizar como material de envasado antimicrobiano de grado alimenticio.

6.1.2.2 Almidón con PLA

El ácido poli (láctico) (PLA) y el almidón se han estudiado ampliamente como posibles sustitutos de los polímeros petroquímicos no degradables sobre la base de su disponibilidad, las propiedades adecuadas de contacto con los alimentos y el costo competitivo [132]. Por lo tanto, son dos candidatos prometedores para mezclas de polímeros biodegradables, ya que ambos materiales están disponibles comercialmente. El PLA es un polímero sintético producido a partir de un monómero natural derivado del almidón y, por supuesto, el almidón es abundante de forma natural, que se deriva de varias formas vegetales [133]. El PLA posee alto módulo, alta resistencia, excelente claridad, buena biocompatibilidad y biodegradabilidad, y todos estos méritos lo convierten en un polímero prometedor para una gran variedad de aplicaciones, como aplicaciones biomédicas, envases industriales y vajillas desechables [134]. Además, la

técnica más común utilizada para procesar PLA es la extrusión, que permite mezclar los gránulos de manera homogénea a alta temperatura [135]. Sin embargo, las amplias aplicaciones del PLA se han visto obstaculizadas por sus defectos nativos, como la baja temperatura de distorsión por calor, la fragilidad y la escasa resistencia al impacto [136]. Para remediar las desventajas descritas anteriormente varios autores han mezclado PLA con almidón para reducir el costo de los productos terminados y mejorar las propiedades, ya que ambos polímeros exhiben propiedades diferentes y su combinación podría conducir a películas con propiedades funcionales mejoradas. Para tales materiales, autores como Sanyang y col. [137] prepararon mezclas de almidón de palma azucarera en proporción de 50/50 (% p/p). La propiedad mecánica en la resistencia a la tracción aumentó, pero el alargamiento a la rotura se redujo drásticamente en comparación con las películas de almidón puro, por lo que se observó una mejora en la resistencia mecánica y las propiedades de barrera al agua de las películas basadas en almidón de palma azucarera, lo que mejoró su idoneidad para el envasado de alimentos, pero se reveló la falta de una fuerte adhesión interfacial entre el almidón y PLA. Lv y col. [138] mostraron que la resistencia mecánica disminuyó por la presencia de almidón en la mezcla almidón/PLA y que se degradan más fácilmente por la presencia de dicho biopolímero. Además, estudiaron la evolución del rendimiento fisicoquímico y mostraron una distribución de la intensidad del grupo carboxilo, donde el porcentaje atómico de carbono reflejó la heterogeneidad de la biodegradación del compuesto de almidón/PLA en suelo. Mangaraj y col. [139] desarrollaron películas de almidón de maíz/PLA en proporción de peso 90/10 y 80/20 (Figura 13). Los resultados mostraron que la adición de almidón de maíz en la matriz de PLA disminuye la estabilidad térmica, disminuyendo así las propiedades mecánicas como la resistencia, dureza, fragilidad, alargamiento. Los autores mencionan que puede deberse a la incompatibilidad entre PLA/almidón y la distribución no uniforme del almidón en la matriz de PLA.



Figura 13. Películas biodegradables de almidón de maíz/PLA [139].

Otros autores utilizaron TPS en sus mezclas, así como Li y col. [140] prepararon mezclas de TPS/PLA y demostraron que la combinación de TPS de trigo con PLA en una composición de 50/50 (%p/p) aumenta la tasa de biodegradación de las mezclas, ya que la composición y una morfología co-continua proporciona un aumento significativo en el área de superficie de TPS. Müller y col. [141] prepararon mezclas de TPS/PLA e indicaron la inmiscibilidad de la mezcla y la presencia de dos fases. Para mezclas con 20% y 30% de PLA se observaron aumentos en la resistencia mecánica y con 30% de PLA se redujo la permeabilidad al vapor de agua. Por lo que los autores mencionan que es una buena alternativa para la preparación de materiales biodegradables para su uso como material de empaque. Shirai y col. [142] prepararon mezclas de almidón/PLA utilizando plastificantes ésteres de adipato o citrato para la obtención de una película flexible. Los ésteres de adipato fueron los plastificantes más efectivos, porque interactuaron mejor con el PLA y produjeron películas con propiedades mecánicas apropiadas que las películas hechas con ésteres de citrato. Reis y col. [143] prepararon bandejas biodegradables de TPS/PLA mediante extrusión plana, calandrado y termoprensado con adecuadas propiedades mecánicas y procesabilidad para ser producidas a gran escala (Figura 14). También fue posible recubrir estas bandejas con emulsión de cera de abejas para reducir su permeabilidad al vapor de agua (WVP). Los autores mencionan que estas bandejas se pueden utilizar para envasar frutas y verduras frescas, debido a sus adecuadas propiedades mecánicas y WVP.

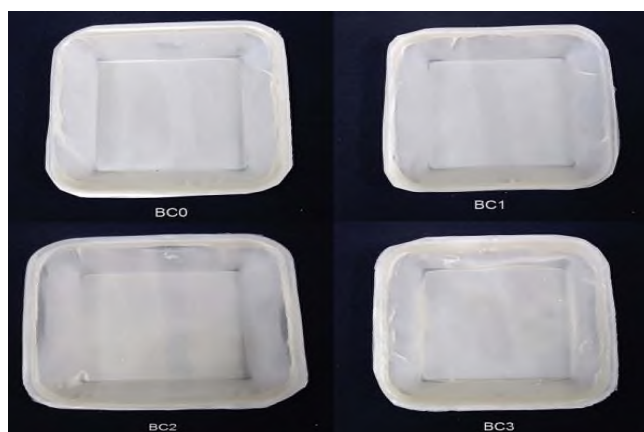


Figura 14. Bandejas biodegradables producidas a partir de mezclas almidón/PLA [143].

García-Cruz y col. [144] prepararon mezclas de almidón de maíz/PLA y glicerol como plastificante. El estudio reveló que las propiedades mecánicas mejoran por el alto módulo de Young y la resistencia a la tracción. Además, el alargamiento a la rotura y el grado de cristalinidad óptimo se observaron para una concentración de PLA del 25% con 40% de glicerol y a una temperatura de extrusión de 220°C. Los autores mencionan que esos factores de fabricación pueden ayudar a identificar aplicaciones potenciales para materiales de nuevo diseño, como platos, vasos, recipientes desechables y otras aplicaciones de un solo uso.

El almidón y el PLA también son diferentes en sus características de interacción, el almidón es hidrófilo mientras que el PLA es hidrófobo. Los componentes de almidón hidrófobo y PLA hidrófobo termodinámicamente incompatibles dan como resultado una separación de fases y una adherencia interfacial deficiente entre las fases. Como tal, la tensión mecánica no se puede distribuir correctamente desde la matriz de PLA a la fase de almidón dispersa, creando defectos en el sistema que dan como resultado una disminución de la resistencia, ductilidad y, en última instancia, dureza de la mezcla binaria. Por lo que la mezcla de almidón/PLA da como resultado un material más débil e incluso más frágil que el del PLA puro [145]. Por lo que muchos autores han realizado esfuerzos para mejorar la adhesión interfacial y las propiedades de la mezcla almidón/PLA. El primero implica el uso de agentes de acoplamiento o compatibilizadores reactivos, mediante la modificación de PLA. Dos ejemplos típicos encontrados de compatibilizadores son metileno difenil diisocianato (MDI) y anhídrido maleico

(MA). Una segunda estrategia consiste en la modificación del almidón, mediante la unión química en la superficie de las partículas de almidón. En este contexto, se han encontrado investigaciones de mezclas de TPS o almidón granular con PLA y con MA como compatibilizante. Woo Yeul Jang y col. [146] revelaron que MA es un buen compatibilizador, demostrando una mejor morfología interfacial, cristalinidad y una mayor biodegradabilidad que las mezclas simples de almidón/PLA. Gao y col. [147] utilizaron MA e indicaron una disminución en las propiedades térmicas. Sin embargo, mejoró sus propiedades mecánicas como la resistencia al impacto, alargamiento a la rotura y resistencia a la tracción, lo que significa que almidón injertado con anhídrido maleico (MA-g-ST) fue adecuado como relleno para mejorar la tenacidad del PLA. También se demostró que la tasa de biodegradabilidad de las mezclas aumentó con la incorporación de almidón modificado. Shin y col. [148] utilizaron MA para preparar mezclas de almidón termoplástico químicamente modificado (CMPS)/PLA. Los estudios revelaron que la adhesión interfacial fue mejorada por los copolímeros ácido poliláctico injertado con almidón (PLA-g-almidón). Además, se encontró que la propiedad mecánica en la resistencia a la tracción y el alargamiento disminuían en una tendencia lineal al aumentar el contenido de CMPS, pero la biodegradabilidad de las mezclas aumentó con la adición de CMPS. Los autores mencionan que el CMPS se puede utilizar para adaptar mezclas de PLA para aplicaciones que requieren un equilibrio entre el costo y las propiedades, de modo que se puede obtener una mezcla adecuada para una aplicación particular optimizando la composición de PLA y CMPS. Muñoz y col. [149] prepararon TPS/PLA con el compatibilizador MA e indicaron que tuvieron mayor tasa de biodegradación que el PLA puro, pero el MA no tuvo efecto sobre los porcentajes de biodegradación con respecto a la muestra sin MA. Los autores afirman que la lenta tasa de degradación del PLA se atribuye a su alta temperatura de transición vítrea y cristalinidad.

En la literatura varias investigaciones han informado sobre compuestos de TPS/PLA reforzados con fibras naturales. Autores como Lovino y col. [150] utilizaron fibras de bonote en mezclas PLA/TPS, con contenido de 75% en peso de PLA y 25% en peso de TPS. El TPS fue el material más bio-susceptible a la total biodegradación y mostró un mayor nivel de biodegradación que el PLA.

Además, la fibra natural mostró un pequeño cambio en la biodegradación. De manera similar, Chotiprayon y col. [151] utilizaron fibra de bonote, exhibiendo rigidez y dureza mejoradas con el incremento de fibras de bonote. Debido al efecto de refuerzo, los biocompositos también exhibieron una menor extensibilidad, resistencia a la tracción, resistencia al impacto y la estabilidad térmica en comparación con la mezcla TPS/PLA. Teixeira y col. [152] encontraron que la mezcla de bagazo de yuca termoplástico (con aproximadamente 50% de almidón)/PLA posee buena propiedad mecánica, como mayor resistencia a la tracción y módulo que la mezcla de almidón termoplástico de yuca/PLA cuando es utilizado una fracción de peso 20:80. Además, las fibras también mejoraron la cristalinidad del PLA debido al efecto nucleante. Aranda-García y col. [153] utilizaron fibras de bagazo de agave en las mezclas de TPS/PLA, donde el efecto reforzante del PLA fue mejorado por la incorporación de las fibras de bagazo de agave, por las propiedades mecánicas en los aumentos de los módulos de almacenamiento, tensión-deformación y flexión, mientras que disminuyó la resistencia al impacto. Además, la estabilidad térmica aumentó con el contenido de fibras de bagazo de agave y disminuyó con el contenido de PLA. Por último, mostraron que la capacidad higroscópica del TPS decreció con el aumento del contenido de PLA y fibras de bagazo de agave. Los autores mencionan que sus propiedades obtenidas y su biodegradabilidad justifican la producción de este tipo de compositos para muchas aplicaciones. Masmoudi y col. [154] prepararon mezclas de almidón/PLA reforzado con fibras de celulosa. Los resultados indicaron la biodegradabilidad de la mezcla y al mismo tiempo el mejoramiento en las propiedades mecánicas de la mezcla, al mostrar una ganancia significativa en la rigidez, así como en la resistencia a la tracción.

En la literatura se encuentran investigaciones que llevan a cabo la incorporación de aditivos eficaces, los cuales pueden proporcionar propiedades funcionales a los materiales PLA/almidón. Ejemplo, Ren y col. [155] desarrollaron mezclas biodegradables de PLA/almidón/MMT. La mezcla mostró una disminución en la estabilidad térmica, pero mejoraron las propiedades mecánicas al tener una alta resistencia a la tracción y una alta resistencia a la flexión. Sin embargo, el alargamiento a la rotura de las mezclas con MMT no mostró una diferencia clara

y la absorción de agua de las mezclas con MMT fue menor que sin MMT. Jalalvandi y col. [156] también utilizaron MMT y en la propiedad mecánica mostraron un aumento en el módulo, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura y la tasa de biodegradación con el aumento del contenido de MMT. Además, se mejoraron las barreras físicas del nanocompuesto con la adición de MMT reduciendo el porcentaje de absorción de agua. Soares y col. [157] recubrieron con quitosano reticulado las mezclas de TPS/PLA y mejoraron las propiedades mecánicas, como resistencia a la tracción, también se redujo la solubilidad en agua y la permeabilidad al vapor de agua, además de cambiar las características morfológicas de la superficie de la lámina. Shirai y col. [158] prepararon láminas de TPS/PLA con aditivos de ácido cítrico y adípico (Figura 15). Los análisis morfológicos revelaron que el ácido cítrico mejoró la fragmentación y dispersión de los gránulos de almidón, en consecuencia, mejoró su adhesión interfacial. Este comportamiento mejoró las propiedades mecánicas y las de barrera, reduciendo la permeabilidad al vapor de agua, pero disminuyendo ligeramente la estabilidad térmica.

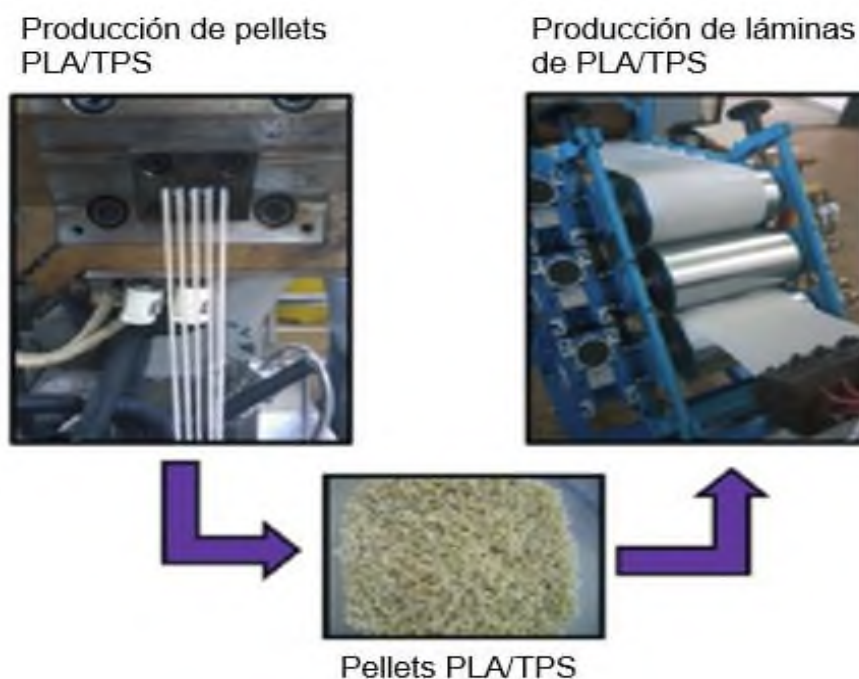


Figura 15. Producción de láminas biodegradables de almidón/PLA [158].

6.1.2.3 Almidón con PVA

El PVA (alcohol polivinílico) no se puede preparar mediante la polimerización de alcohol vinílico, ya que esta especie no existe en estado libre. En cambio, el PVA se prepara mediante hidrólisis parcial o completa de acetato de polivinilo para eliminar los grupos acetato. Además, el PVA no se considera termoplástico porque la temperatura de fusión excede la temperatura de degradación. El PVA no plastificado se degrada a aproximadamente 180°C, mientras que el punto de fusión del PVA varía de aproximadamente 180 a 240°C dependiendo de su grado de hidrólisis. Mediante el uso de plastificantes, la temperatura de fusión del PVA se puede controlar con un flujo de fusión adecuado y una estabilidad térmica mejorada, lo que hace posible el uso de un proceso de extrusión de fusión más económico para formulaciones basadas en PVA [159]. El PVA es un polímero sintético, no tóxico, flexible, soluble en agua, biodegradable y exhibe excelentes propiedades mecánicas y de barrera y es compatible con el almidón [160]. La interacción entre el PVA y el almidón se presenta mediante puentes de hidrógeno con los residuos de acetato perteneciente al acetato de vinilo dependiendo del grado de hidrólisis (Figura 16) [161].

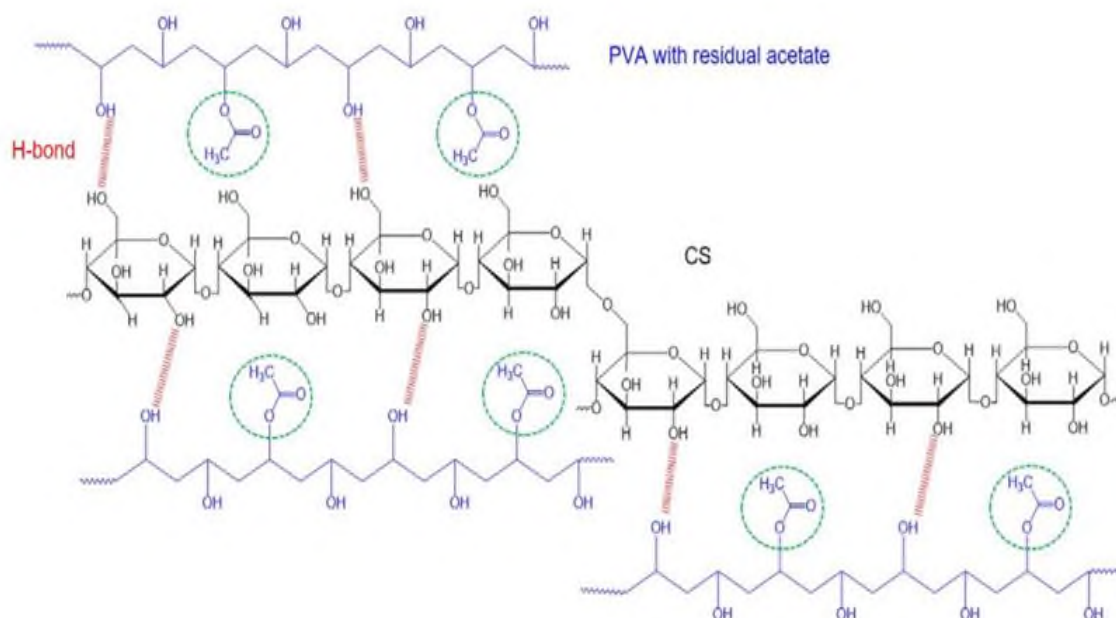


Figura 16. Representación esquemática de la interacción entre almidón y PVA [161].

En este contexto, mezclar almidón con PVA mediante extrusión mejora las propiedades mecánicas, propiedades de barrera, térmicas, morfológicas y mantiene la biodegradabilidad de los materiales y es mencionado en varios trabajos encontrados en la literatura. Ejemplo, Mao y col. [162] prepararon mezclas biodegradables de almidón/PVA con la adición de glicerol como plastificante. Los resultados mostraron una mejora en las propiedades mecánicas, como la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura. Además, la adición de PVA evitó el desarrollo de grietas en la superficie y ralentizó el proceso de biodegradación. Zanela y col. [163,164] llevaron a cabo un diseño de mezclado para evaluar los efectos de cada componente en las propiedades de la mezcla almidón de yuca/PVA/glicerol. Los resultados mostraron que a mayor concentración de PVA en la mezcla mejoraba las propiedades mecánicas, térmicas, de WVP, pero el glicerol presentó un efecto contrario. Todas estas mejoras de las propiedades de las películas biodegradables indicaron una buena miscibilidad entre el almidón y el PVA. Los autores mostraron que el PLA en matrices de almidón tiene una buena compatibilidad y dispersión, mejorando las propiedades de barrera de vapor de agua y mecánicas. Además, afirman que esta investigación sobre materiales biodegradables a base de almidón, PVA y mezclas de glicerol tiene propiedades y procesabilidad adecuadas, por lo que son adecuadas para la producción comercial. Los mismos autores [165] mostraron una gran variabilidad de las propiedades mecánicas según el grado de hidrólisis de PVA, así como el perfil de temperatura de extrusión y la humedad relativa del acondicionamiento de las mezclas biodegradables de almidón extruido/PVA/glicerol. En otro trabajo de los mismos autores [166] estudiaron la relación del tamaño de la cadena de PVA parcialmente hidrolizado en las propiedades de las láminas biodegradables de almidón de yuca/PVA. Los autores indicaron que no fue posible establecer una relación concluyente entre el peso molecular del PVA y las propiedades de los materiales, pero la procesabilidad y las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y microestructurales de las láminas biodegradables fueron adecuadas. Kahvand y col. [167] investigaron el comportamiento de fase y revelaron una alta compatibilidad de almidón/PVA al observar una morfología homogénea de la mezcla TPS/PVA con la utilización de ácido cítrico. Además, la adición de PVA a TPS dio como resultado la reducción de la temperatura de transición vítrea, los

módulos dinámicos y la mejora de la flexibilidad. Zanela y col. [168] prepararon almidones nativos y modificados mezclados con PVA con diferentes grados de hidrólisis. Las láminas producidas con PVA con mayor grado de hidrólisis tuvieron mejores propiedades mecánicas y mayor cristalinidad que las producidas con PVA con menor grado de hidrólisis, porque a mayor grado de hidrólisis, mayor número de grupos hidroxilo, lo que conduce a una mejor interacción con el almidón. Por otro lado, los almidones modificados no modificaron las propiedades de las láminas en comparación con el almidón nativo. Los autores concluyeron que las propiedades de las hojas dependían principalmente del grado de PVA utilizado, independientemente del almidón utilizado.

Otros investigadores se dedicaron a realizar tratamientos o utilizar aditivos para mejorar las propiedades funcionales de la mezcla. Ejemplo, Park y col. [169] utilizaron CaCO_3 en las mezclas de almidón/PVA y a medida que aumentaba el contenido de CaCO_3 , la estructura de la mezcla se volvió más compacta y mejoraron las propiedades mecánicas, como la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y el módulo. Además, la biodegradabilidad de la mezcla se confirmó mediante la exposición al suelo. Yang y col. [170] aplicaron tratamiento con plasma a la mezcla almidón/PVA. En comparación con las mezclas de almidón/PVA sin tratamiento, las mezclas con tratamiento denominadas almidón/PPVA mejoraron la compatibilidad del PVA con el almidón y demostraron buena biodegradabilidad en la prueba de enterramiento de suelo. En general, las mezclas tuvieron buena capacidad de procesamiento, estabilidad térmica y resistencia mecánica. Debiagi y col. [171] incorporaron fibras de bagazo de caña de azúcar y quitosano a la mezcla biodegradable de almidón de yuca/PVA para la formación de espumas. La adición de almidón/PVA en altas proporciones aumentó la resistencia mecánica de las espumas y la adición de fibras también mejoró las propiedades mecánicas. Sin embargo, las proporciones de quitosano estudiadas no mejoraron las propiedades.

6.2 Mezclas ternarias basadas en almidón

Muchos autores han elegido las mezclas ternarias para formar compuestos de almidón con polímeros sintéticos mediante el uso de extrusión. Unas de las primeras investigaciones realizadas mediante esta técnica fueron Arvanitoyannis y col. [172], quienes obtuvieron mezclas de almidón de trigo/LDPE con PCL y estudiaron las propiedades mecánicas junto con la permeabilidad al agua de las mezclas. Los contenidos de almidón o PCL tuvieron un efecto adverso sobre las propiedades mecánicas de las mezclas de almidón/LDPE. Además, la permeabilidad al gas y la tasa de transmisión del vapor de agua aumentaron proporcionalmente al contenido de almidón/PCL en la mezcla. En general con mayor contenido de almidón, los materiales compuestos exhibieron menor resistencia a la tracción y módulo, mayor permeación de gas y WVTR, y mayor biodegradabilidad. Vaskov y col. [173] formaron compuestos de PCL/PHB/almidón de maíz, donde las propiedades mecánicas de estos materiales decrecieron con el aumento en el contenido de PHB. Los autores afirman que este efecto puede deberse a una distribución más eficaz del plastificante correspondiente en almidón y PHB. Finalmente se obtuvieron mezclas totalmente biodegradables para materiales de envasado. Petersen y col. [174] incorporaron PHB a la mezcla almidón de trigo o maíz/PLA y observaron un aumento del WVP de los materiales, por lo que los autores mencionan que el WVP para los materiales a base de almidón es el parámetro más crucial. También se observó una interesante relación de permeabilidad O_2/CO_2 , que hace que estos materiales sean adecuados para el envasado de alimentos con alta respiración. Los autores concluyeron que las propiedades mecánicas eran comparables a las de los materiales convencionales como el PE y el PS. Ke y col. [175] añadieron PVA a una mezcla de almidón/PLA (50/50 %p/p), donde las propiedades mecánicas mejoraron en la resistencia a la tracción, y esto aumentó a medida que aumentaba la concentración de PVA hasta un 40%, pero disminuyó a medida que aumentaba el peso molecular de PVA. Además, el peso molecular creciente del PVA afectó ligeramente la absorción de agua, pero el aumento de la concentración de PVA al 40% o 50% aumentó la absorción de agua. La incorporación de EVA a almidón/PLA en presencia de compatibilizantes MA, peróxido de benzoilo y plastificante glicerol

fueron reportados por Ma y col. [176]. Estos autores estudiaron los efectos de la plastificación y la compatibilidad en la morfología y las propiedades de las mezclas ternarias PLA/EVA 50/almidón. Los autores observaron que la plastificación y la compatibilización proporcionaron un mejoramiento en la tenacidad de las mezclas, una morfología fina y propiedades prometedoras de las mezclas. Ramanjaneyulu y col. [177] agregaron acrilonitrilo-butadieno estireno (ABS) a la mezcla de polvo de almidón de yuca y tapioca/PLA. Estudiaron las propiedades mecánicas y morfológicas, donde mostraron una homogeneidad y una buena distribución en las mezclas. Además, se descubrió una mejora notable en las mezclas ternarias en comparación con las mezclas de polímeros puros y binarios.

Un sistema de mezclas TPS/PLA con Adipato-co-tereftalato de poli butileno (PBAT) fueron reportados por algunos autores. Ejemplo, Ren y col. [178] utilizaron un compatibilizador con grupos funcionales anhídrido en las mezclas de TPS en 50% en peso, siendo el resto PLA y PBAT, mejorando así la afinidad interfacial. La mejora del compatibilizador aumentó en gran medida las propiedades mecánicas de las mezclas, así como el alargamiento a la rotura, que exhibió una mejora con el aumento del contenido de PBAT. Además, la mayoría de las partículas de TPS estaban fundidas y bien dispersas en la matriz del poliéster en comparación con las mezclas no compatibilizadas. Phetwarotai y col. [179] probaron el efecto del tipo y contenido de compatibilizantes MDI, MA y MA-g-PE en las propiedades del sistema de mezcla PLA/PBAT/almidón, en presencia del compatibilizador para mejorar y evaluar la interacción interfacial. Los resultados mostraron que las películas de la mezcla con MDI tenían propiedades físicas, térmicas, morfológicas y propiedades mecánicas apropiadas, por lo que la adición de este compatibilizante mejoró las propiedades en comparación con las películas no compatibles. En contraste, Shirai y col. [180] confirmaron la incompatibilidad de PLA y PBAT con el almidón por la ausencia de un compatibilizador. En la adición de PLA, la propiedad mecánica del alargamiento disminuyó, pero aumentó el módulo de elasticidad y resistencia a la tracción. Además, la opacidad de mezcla disminuyó y los parámetros viscoelásticos de las películas aumentaron. Los autores reportaron que debido a

sus propiedades mecánicas y espesores no es posible utilizar estas películas como envases flexibles.

Otros autores como Mittal y col. [181] y Sarazin y col. [182] prepararon mezclas ternarias de polímeros de PLA, TPS y PCL, mejorando así las propiedades de los compuestos. Los autores mencionan que el enfoque de mezcla ternaria PLA/TPS/PCL es una técnica interesante para ampliar la gama de propiedades de los materiales PLA. También en las mezclas ternarias de polímeros TPS/PCL/PLA se utilizó compatibilizadores como metilen-difenil-diisocianato (MDI), ácido cítrico y MA para mejorar la afinidad interfacial entre TPS y el poliéster, a manera de reforzar las propiedades del compuesto. De manera similar, Carmona y col. [183] prepararon mezclas ternarias de TPS/PLA/PCL compatibilizando con éxito en la adición de MDI, resultando eficaz para mejorar las propiedades de las mezclas. Mittal y col. [184] estudiaron más a fondo su morfología estructural y cambios de fase dependientes del tiempo. Se observó que la adición de PCL mejoraba la dispersión de TPS en PLA. Además, las mezclas con diferentes composiciones no mostraron diferencias significativas entre sí y no se observaron interacciones fuertes entre los componentes.

Por otro lado, Zhen y col. [185] utilizado succinato de polibutileno (PBS) para formar mezclas binarias y ternarias de TPS, PLA y PBS con la utilización de rellenos y compatibilizantes para mejorar la afinidad interfacial entre TPS/PLA. Las propiedades mecánicas revelaron que la resistencia a la tracción y flexión disminuyeron, y el alargamiento a la rotura aumentó a medida que aumentaba el contenido de PBS y mejoró las propiedades térmicas de las mezclas al agregar PBS. Por último, la absorción de agua fue mayor que las mezclas de TPS/PLA cuando las mezclas contenían un 10~30% en peso de PBS. Meng y col. [186] utilizaron un copolímero de éster butilglicol (PBSA) para formar compuestos de almidón/PLA/PBSA, en el cual se utilizó PBSA para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas, mientras que se utilizó almidón para disminuir el costo de PLA y PBSA. La adición de almidón redujo el costo para hacer que el material biodegradable y renovable sea competitivo desde el punto de vista orientado a la aplicación. Los autores mencionaron que este híbrido podría emplearse comercialmente para la producción de productos desechables o de corta duración. Después Wang y col. [187] realizaron la misma mezcla e hicieron uso

de modificadores como relleno, en la cual mejoraron las propiedades mecánicas y la resistencia al calor del compuesto al agregar PLA con contenido menor al 10%. Además, el TPS estaba bien disperso en el PBSA cuando el contenido de PLA era bajo. Los autores concluyeron que la mejor relación para el nuevo tipo de compuestos TPS/PLA/PBSA modificados con relleno es de 30/60/10, ya que se mostró una excelente dispersión y una compatibilidad bifásica.

Otro tipo de mezcla recientemente reportada en extrusión son de tipo PLA/almidón/quitina. Ejemplo, Olaiya y col. [188] prepararon mezclas de PLA/quitina, PLA/almidón y PLA/almidón/quitina. Los resultados mecánicos en la resistencia a la tracción, el límite elástico, el módulo de Young y el impacto mostraron que la mezcla PLA/almidón/quitina tiene la mejor propiedad mecánica en comparación con las mezclas PLA/quitina y PLA/almidón. El análisis de propiedades térmicas no mostró una mejora significativa, y la morfología reveló una mezcla uniforme, donde la más significativa fue de PLA/almidón/quitina. De manera similar, Surya y col. [189] prepararon mezcla de PLA/almidón/quitina, pero con el uso de cloroformo como plastificante. Los autores mostraron mejores propiedades mecánicas en la tracción, límite elástico y la resistencia en comparación con el PLA puro. El resultado de la morfología de la superficie fracturada mostró una buena miscibilidad de la mezcla, lo que explicó las buenas propiedades mecánicas registradas en el estudio. Los autores mencionan que la mezcla es un buen sustituto de los materiales sintéticos para los envases de plásticos.

6.2 Mezclas basadas en celulosa

Los trabajos presentados en esta revisión muestran las mezclas por extrusión de celulosa con polímeros sintéticos, junto con sus propiedades más reportadas por los diferentes autores. Aunque la celulosa es el polisacárido natural más extendido, existe un número limitado de trabajos en la literatura dedicados a la investigación de sus mezclas con los polímeros sintéticos en los sistemas binarios o ternarios.

6.2.1 Mezclas de celulosa con polímeros sintéticos no biodegradables

6.2.1.1 Celulosa con PP

La fibra de celulosa (CF) se considera un biorelleno de refuerzo verde ideal para la incorporación en varios compuestos poliméricos debido a su peso ligero, renovabilidad y bajo consumo de energía. El principal problema encontrado con los compuestos de PP reforzados con celulosa proviene de la incompatibilidad inherente entre las fibras de celulosa hidrófilas y la matriz de PP hidrófoba. En la mayoría de los termoplásticos reforzados con fibras naturales se han utilizado agentes de acoplamiento, tales como silanos, isocianatos y copolímeros de injerto de anhídrido maleico. La función principal de los agentes de acoplamiento es aumentar la adherencia entre la fibra de refuerzo y la matriz termoplástica [190]. Entre los agentes de acoplamiento, el polipropileno injertado con anhídrido maleico (MAPP) es muy eficaz para mejorar la adhesión interfacial entre las fibras y la matriz de polipropileno [191,192]. El MAPP ayuda a mejorar el enlace fibra/matriz mediante la formación de enlaces covalentes y enlaces de hidrógeno entre los grupos anhídrido e hidroxilo de la fibra [193]. Por lo que en la mayoría de las investigaciones encontradas en la literatura del sistema de mezcla celulosa/PP se realizan mediante un agente de acoplamiento para el mejoramiento de sus propiedades. Además, el uso de varios derivados de celulosa como el CF, celulosa microcristalina (MCC), nanofibras de celulosa (CNF), nanocristales de celulosa (CNC) y microfibras de celulosa (CMF), entre otros.

Una de las primeras investigaciones del sistema de mezclas celulosa/PP mediante extrusión se encuentra el uso de CF que mejora las propiedades de los materiales compuestos. Ejemplo, Amash y col. [194] prepararon compuestos de PP/CF utilizando dos tipos de CF y un compatibilizador para mejorar la adhesión interfacial entre la fibra y la matriz. Los resultados mostraron que la incorporación de CF en PP aumentó la rigidez del compuesto, la cristalinidad y una reducción de los valores de amortiguación con un contenido de CF creciente. Borja y col. [195] estudiaron las propiedades mecánicas utilizando pulpa de madera dura blanqueada (celulosa I) y fibras de lyocell (celulosa II). Las propiedades mecánicas de los compuestos demostraron que la pulpa de madera

era un mejor material de refuerzo que el lyocell, pero tanto los compuestos pulpa de madera/PP y fibra de lyocell/PP mejoraron las propiedades mecánicas cuando se utilizó MAPP como agente de acoplamiento. Bengtsson y col. [196] reforzaron con fibra de celulosa kraft y sulfito con hasta 60% en peso. Los autores mostraron que el aumento de la carga de fibra provocó que los compuestos fibras de celulosa/PP fueran más rígidos. De la misma manera, la adición de MAPP aumentó significativamente las propiedades mecánicas de los compuestos. Le Baillif y col. [197] examinaron cómo el proceso de extrusión afecta la dispersión, la longitud y la degradación térmica de la CF en compuestos de PP. Los resultados muestran que a mayor velocidad del tornillo resulta en un mayor contenido de fibra. Además, una mayor extrusión resulta en una mejor dispersión de la fibra, pero causa la rotura de la fibra y la degradación térmica, como consecuencia no mejoran sus propiedades mecánicas. Por otro lado, Nicole y col. [198] fabricaron compuestos de PP reciclado (rPP)/papel de desecho, cartón y harina de madera. La propiedad mecánica en la resistencia a la tracción no aumentó significativamente con la adición de celulosa, pero el módulo elástico aumentó un 38% en PP virgen. Este trabajo presenta el refuerzo de rPP utilizando materiales de desecho de celulosa para generar una materia prima compuesta verde para la fabricación de aditivos poliméricos.

Por otro lado, otros autores utilizaron nanofibras de celulosa (CNF) en la mezcla. Ejemplo, Hassan y col. [199] mostraron que MAPP es eficaz para mejorar las propiedades mecánicas, como la resistencia a la tracción y la transparencia de nanocompuestos de CNF/PP. También mostraron una estabilidad térmica ligeramente mejorada en comparación con el PP puro. El estudio de biodegradación mostró que la adición de nanofibras aumenta la biodegradación de los nanocompuestos en función del contenido de nanofibras. Wang y col. [200] mostraron que las propiedades mecánicas en los módulos elásticos de flexión y tracción de los compuestos de PP aumentaron a medida que el contenido de CNF aumentaba. Además, se utilizaron MAPP como mejoramiento de la adhesión interfacial. Por otro lado, Hassanabadi y col. [201] prepararon nanocompuestos de celulosa nanocristalina (CNC)/PP y encontrando que la relación relleno/acoplador es el parámetro más importante por el estudio en las

propiedades mecánicas, como las de tracción, flexión, impacto, reológicas y térmicas.

Por otro lado, algunos autores hacen uso de la celulosa microfibrilada (MFC). Ejemplo, Iwamoto y col. [202] prepararon compuestos de celulosa microfibrilada (MFC)/PP y estudiaron los efectos reforzantes del MFC con revestimiento superficial sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de PP. La adición MAPP a los compuestos de PP/MFC con revestimiento de superficie mejoró la interacción adhesiva interfacial, lo que condujo a la mejora de las propiedades mecánicas, a un alto módulo de Young y resistencia al rendimiento, mientras se mantenía la gran deformación plástica. Kim y col. [203] investigaron las propiedades reológicas y mecánicas de MFC/PP. Debido a la escasa compatibilidad del MFC con una matriz de PP hidrófoba no polar, la superficie del MFC se modificó mediante sililación y acetilación. Las propiedades mecánicas y la procesabilidad del compuesto MFC/PP sililado se mejoraron en comparación con el compuesto MFC/PP acetilado y MFC/PP sin tratar. Los autores mencionan que estos resultados demuestran que el MFC es un biorelleno suficiente para los biocompuestos convencionales.

El uso de celulosa microcristalina (MCC) también ha sido utilizado en el sistema de mezcla. Ejemplo, Samat y col. [204] compararon los efectos de diferentes agentes de acoplamiento, silano, aminopropiltriétoxosilano y MAPP sobre las propiedades mecánicas de los compuestos de MCC/PP. La utilización de MAPP muestra propiedades mecánicas altas, lo que indica una mejor compatibilidad de este agente de acoplamiento en el sistema compuesto PP/MCC. Izzati Zulkifli y col. [205] mostraron que el aumento de la carga de fibra MCC conduce al deterioro de las propiedades mecánicas de los compuestos MCC/polipropileno reciclado (rPP). Los autores mencionan que la disminución de estas propiedades se puede atribuir a la aglomeración de fibras de MCC. Por otro lado, se observó un mejoramiento en las propiedades mecánicas de los compuestos de rPP añadidos con MAPP, especialmente el módulo de Young y la resistencia al impacto. Kaynak y col. [206] mostraron que la modificación de la superficie de MCC con diferentes organosilanos puede facilitar la fabricación de compuestos de PP. Esto dio como resultado una mejora significativa en las propiedades mecánicas debido a una mejor dispersión de MCC en la matriz del polímero.

6.2.2 Mezclas de celulosa con polímeros sintéticos biodegradables

6.2.2.1 Celulosa con PLA

Se han realizado varios intentos para superar las deficiencias del PLA con el fin de ampliar su aplicabilidad. Por ejemplo, se han reportado en la literatura el uso de nanomateriales de celulosa como el nanowhisker de celulosa (CNW), MCC, CNF, CNC y CMF en el sistema de mezcla biodegradable celulosa/PLA procesados por extrusión, a fin de mejorar sus propiedades. En este contexto, el uso de MCC y CNW en el sistema de mezclas celulosa/PLA por extrusión se encuentran como unas de las primeras investigaciones reportadas en la literatura. Ejemplo, Mathew y col. [207] prepararon compuestos biodegradables de MCC/PLA. Estos compuestos mostraron bajas propiedades mecánicas, pero el módulo de almacenamiento y la estabilidad térmica fueron incrementados con la adición de MCC. Sin embargo, el estudio de SEM de los materiales mostró que el MCC permanecía como agregado de fibrillas de celulosa cristalina, lo que explica las malas propiedades mecánicas. Las superficies de fractura de los compuestos de MCC fueron indicativas de una mala adhesión entre MCC y la matriz de PLA. En la utilización de otro tipo de nanocelulosa; Mathew y col. [208] prepararon nanocompuestos de PLA, CNW y microfibras (MF). Los resultados no indicaron una mejora significativa en las propiedades mecánicas de los compuestos. Los autores mencionan que esto puede atribuirse a la mala dispersión de MF y CNW en PLA. Oksman y col. [209] prepararon mezclas de whiskers de celulosa separados de MCC/PLA con aditivo polietilenglicol (PEG), en donde los resultados mecánicos no mostraron mejoras en comparación con PLA puro. Los autores mencionan que una posible explicación de la disminución de las propiedades mecánicas es la combinación de aditivos utilizados y la alta temperatura de procesamiento que utilizaron. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los materiales compuestos sin aditivo mejoraron el módulo Young, la resistencia y el alargamiento a la rotura. De manera similar, Halász y col. [210] estudiaron los efectos de la MCC con/sin tratamiento con PEG y ultrasonido sobre las propiedades del PLA. Los autores mostraron que una pequeña cantidad (1% en peso) de celulosa tratada con ultrasonido en PEG fue suficiente para reducir notablemente la fragilidad del PLA y producir una gran variedad de material.

Por otro lado, en el uso de los nanomateriales de celulosa como CNF y CNC fueron reportados por los siguientes autores. Ejemplo, Jonoobi y col. [211] desarrollaron PLA reforzado con CNF, donde las propiedades mecánicas del PLA y su nanocompuesto mostraron una tendencia a mejorar la propiedad mecánica en la resistencia a la tracción y el módulo con un mayor contenido de CNF. Específicamente el módulo del PLA se incrementó significativamente con la adición de 5% en peso de CNF y se observó un aumento del 21% de la resistencia a la tracción, pero los autores mencionan que se necesita más trabajo para mejorar la dispersión de las CNF en el PLA. Por otro lado, en la utilización de CNC, autores como Sung y col. [212] mostraron que en las películas bio-nanocompuestos de PLA reforzadas con CNC, el WVP disminuye gradualmente con la adición creciente de CNC hasta un 3%, pero se encontraron buenas propiedades de OP para todos los nanocompuestos. Además, la propiedad mecánica en la resistencia a la tracción y el módulo de Young aumentaron con CNC al 1% y al 3%. Por lo tanto, este estudio sugiere que las películas de CNC/PLA desarrolladas tienen el potencial como un nuevo biomaterial para sistemas de envasado de alimentos. Dhar y col. [213] utilizaron diferentes compatibilizantes, donde las películas procesadas mostraron una reducción en las propiedades de OP (20-65%) y WVP (27-50%) con la adición de CNC, pero las propiedades termomecánicas mejoraron. Los autores mencionan que estas películas tienen aplicaciones potenciales para el almacenamiento de productos lácteos y de aceite. Karkhanis y col. [214] evaluaron el efecto del contenido de CNC sobre las propiedades de WVP y al OP de las películas de PLA sopladas por extrusión a diversas temperaturas y humedades relativas. Los valores de WVP y OP se correlacionaron negativamente con el grado de cristalinidad, es decir, a medida que la cristalinidad aumentó, disminuyeron el WVP y OP, ya que el grado de cristalinidad de los nanocompuestos actuó como regiones impermeables en la matriz. Las mejoras óptimas en WVP (30-40%) y OP (65-75%) de las películas de PLA ocurrieron al 1% de CNC. Los autores mencionan que las películas de nanocompuestos de CNC/PLA sopladas por extrusión en este estudio, tienen un enorme potencial para aplicaciones de envasado de alimentos. Liu y col. [215] prepararon mezclas de CNC/PLA con contenidos de 0.5 %, 1% y 2% de CNC. Al igual que otros autores, también demostraron que la adición de CNC reduce significativamente los valores de WVP y OP de las

películas de PLA debido al aumento de cristalinidad. Específicamente se observaron disminuciones de aproximadamente 45% en WVP y 49% en OP con la adición de 2% de CNC. Además, para los tres contenidos se modificó una distribución homogénea de CNC en la matriz PLA (Figura 17); sin embargo, había aglomerados de CNC, lo que indicaba una mala dispersión y la rugosidad de la superficie, es decir, la dispersión a nanoescala no se logró por completo.

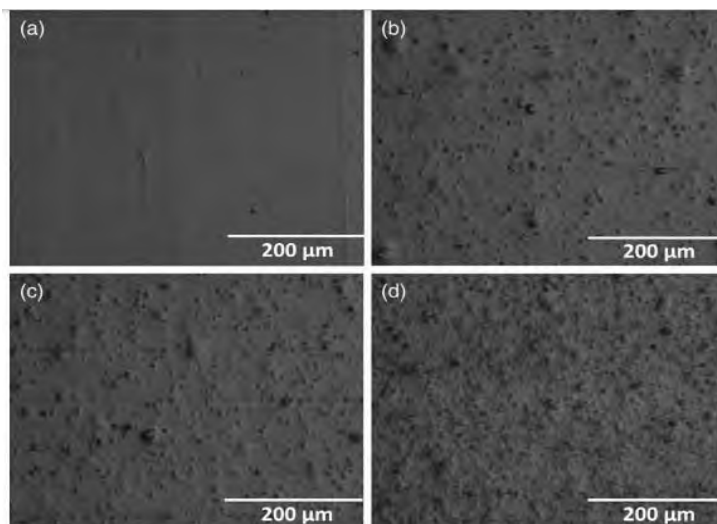


Figura 17. Imágenes de microscopía óptica de las películas de CNC/PLA (a) PLA, (b) PLA – 0,5% CNC, (c) PLA – 1% CNC y (d) PLA – 2% CNC [215].

Por lo que estos autores encontraron que los CNC sin modificar formaban agregados en los compuestos, mientras que otros autores encontraron que el CNC estaban bien dispersos e individualizados en la matriz de PLA mediante la utilización de CNC modificados con surfactante, como el ácido láctico utilizado por spinella y col. [216] y CNC con alto contenido de lignina utilizada por wei y col. [217]. Estos autores mencionan que la modificación química de la superficie de los CNC es necesaria porque no solo reducen las fuertes interacciones nanofibra-nanofibra que resultan de los enlaces de hidrógeno intermoleculares, sino que también facilitan la dispersión de los CNC en la matriz. Además, Monika y col. [218] mostró que el CNC derivado de HNO_3 muestra una fuerte interacción con la matriz de PLA, lo que mejoró su estabilidad térmica y es adecuado para ser utilizado como nano-relleno ya que controla la descomposición térmica de la

matriz PLA. Los autores mencionan que este estudio puede ayudar a elegir el nanocompuesto CNC/PLA adecuado para aplicaciones de embalaje.

Otros autores eligieron el reciclaje de compuestos CNC/PLA extruidos reactivamente. Ejemplo, Dhar y col. [219] reciclaron nanocompuestos de CNC/PLA sin que se produjera una ruptura significativa en la estructura molecular del PLA. Además, se mejoró la cristalinidad, la estabilidad térmica, así como las propiedades mecánicas; en la resistencia a la tracción y el módulo de Young en un 41 y un 490% respectivamente. Los autores mencionan que esta estrategia novedosa se puede implementar para la fabricación a escala industrial de películas biocompuestas reciclables para posibles aplicaciones en envases. De manera similar, Dhar y col. [220] presentaron una ruta ecológica y sostenible para el reciclaje mecánico de películas basadas en CNC/PLA. Como resultado, las propiedades térmicas, reológicas y estructurales mejoraron junto con la procesabilidad. Los autores mencionan que la reciclabilidad mejorada de las películas de CNC/PLA fue evidente por los resultados de viscosidad y el módulo de almacenamiento de la masa fundida en 4 y 10 veces en el ciclo de extrusión junto con una mayor resistencia mecánica de 16-30%, incluso después del tercer reciclaje.

7. CONCLUSIÓN

Se encontró en la revisión que la mezcla por extrusión de polímeros naturales y polímeros sintéticos para el desarrollo de materiales biodegradables con mayor número de estudios es la mezcla basada en almidón. Esto confirma con lo mencionado en la literatura sobre su amplia aplicabilidad del almidón a nivel industrial. Además, la mayoría de los autores mencionan que los materiales biodegradables obtenidos tienen como mayor propósito las aplicaciones para empaques rígidos y flexibles. Algunas de las mezclas de polímero natural/sintético fueron solo satisfactorias, en otros casos la mezcla de estos polímeros en proporciones adecuadas puede producir películas de alto rendimiento que pueden cumplir varios requisitos de aplicación. En la mayoría de las investigaciones hicieron uso de compatibilizantes, siendo el anhídrido maleico el más utilizado, este compatibilizante tiene el objetivo de mejorar la adhesión interfacial entre los polímeros y las propiedades de dichos materiales. También, varios autores hicieron uso de otros aditivos como la montmorillonita, fibras de celulosa, plastificantes, entre otros. Estos aditivos fueron eficaces para mejorar las propiedades. Las propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas y de barrera fueron de mayor estudio por los autores de acuerdo a los objetivos presentados en las investigaciones.

En las mezclas basadas en almidón se encontraron más investigaciones y casos exitosos en el sistema de mezclas almidón/PE (siendo el uso de LDPE los reportados en la literatura), las mezclas de almidón/PLA y las mezclas ternarias basadas en almidón. En este último sistema, todos los autores utilizaron el PLA como uno de sus componentes. Esto puede deberse a que en la literatura se mencionan las buenas propiedades mecánicas que el PLA posee. Además, en varias mezclas reportadas, el uso de TPS fue mejor que el uso de almidón granulado, pero con la utilización de compatibilizantes o aditivos fueron mejores para el incremento notable de las propiedades de las mezclas. Por otro lado, en las mezclas basadas en celulosa se encontraron un número limitado de investigaciones, siendo el sistema almidón/PP y almidón/PLA los más encontrados en la literatura, donde las propiedades mecánicas fueron de mayor estudio y mejora por la acción reforzante de los derivados de celulosa. Por lo tanto, la mezcla de los polímeros naturales como el almidón o celulosa con

polímeros sintéticos para obtener materiales biodegradables mediante extrusión, representa una buena alternativa para reducir los desechos plásticos, además de que puede ser una técnica fácil, económica y con aplicabilidad a nivel industrial.

8. REFERENCIAS

- [1]. Geyer R., Jambeck J.R., & Law K.L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3 (7), e1700782.
- [2]. Haider T., Völker C., Kramm J., Landfester K., & Wurm F.R. (2018). Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. *Angewandte Chemie International Edition*.
- [3]. Barnes D.K.A., Galgani F., Thompson R.C., Barlaz M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. B* 364, 1985-1998.
- [4]. Tokiwa Y., Calabia B.P., Ugwu C.U., Aiba S., (2009). Review biodegradability of plastics. *Int. J. Mol. Sci.* 10, 3722-3742.
- [5]. Quecholac-Piña X., Hernández-Berriel M., del C., Mañón-Salas M., del C., Espinosa-Valdemar R. M., & Vázquez-Morillas A. (2020). Degradation of plastics under anaerobic conditions: a short review. *Polymers*, 12 (1), 109.
- [6]. Siegenthaler K.O., Künkel A., Skupin G., Yamamoto M., (2012) Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics. *In Advances in Polymer Science*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Germany, pp. 91–136.
- [7]. Panchal S.S., & Vasava D.V. (2020). Biodegradable polymeric materials: synthetic approach. *ACS Omega*. 5, 4370-4379.
- [8] Zhong Y., Godwin P., Jin Y., Xiao H. (2019). Biodegradable polymers and greenbased antimicrobial packaging materials: a mini-review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*.
- [9]. Avérous L., & Pollet E. (2012). Biodegradable polymers. *Green Energy and Technology*, 13–39.
- [10]. Bouvier J.-M., & Campanella, O.H. (2014). Extrusion processing technology, 1-12.
- [11]. OIKOS Corporation. Plastic recycling manual. Quito: June, 2000. 80p. ISBN 9978-41-507-6
- [12]. Saldívar-Guerra E., & Vivaldo-Lima E. (2013). Introduction to polymers and polymer types. *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*, 1–14.
- [13]. Olatunji O. (2015). Classification of natural polymers. *Natural Polymers*, 1–17.
- [14]. Kaplan D.L., Mayer J.M., Ball D., McCassie J., Allen A.L., Stenhouse P. (1993) Fundamentals of biodegradable polymers. In: Ching C, Kaplan DL, Thomas EL (eds) *Biodegradable polymers and packaging*. Technomic Pub Co, Lancaster, pp 1–42.
- [15]. Chandra R., Rustgi R. (1998) Biodegradable polymers. *Prog Polym Sci* 23(7):1273–1335

- [16]. Din M.I., Ghaffar T., Najeeb J., Hussain Z., Khalid R., & Zahid H. (2020). Potential perspectives of biodegradable plastics for food packaging application-review of properties and recent developments. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 1–16.
- [17]. Ghanbarzadeh B., Almasi H. Biodegradable polymers. Chapter 6 in Biodegradation life of science, Chamy R., Rosenkranz F. (Eds.). *InTech Publishers*, 2013, p. 141.
- [18]. Eskander S., El-Din Mostafa Saleh H., in environmental science and engineering Vol. 8: biodegradation and bioremediation (Eds: P. Kumar, B. R. Gurjar), Studium Press, New Delhi, India 2017, Ch. 1; b) Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, S. Aiba, *Int. J. Mol. Sci.* 2009, 10, 3722.
- [19]. Agarwal S. (2020). Biodegradable polymers: present opportunities and challenges in providing a microplastic-free environment. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000017.
- [20]. Lucas N., Bienaime C., Belloy C., Queneudec M., Silvestre F., Nava-Saucedo J.E. (2008). Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, 73, 429-442.
- [21]. Ashter S.A. (2016). Types of Biodegradable Polymers. Introduction to Bioplastics Engineering, 81–151.
- [22]. Vasava D.V., Shah T.V.A. (2019). Glimpse of biodegradable polymers and their biomedical applications. *e-Polym*, 19 (1), 385–410.
- [23]. Asghari F., Samiei M., Adibkia K., Akbarzadeh A., & Davaran S. (2016). Biodegradable and biocompatible polymers for tissue engineering application: a review. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 45(2), 185–192.
- [24]. Jabeen N., Majid I., Nayik G.A. (2015). Bioplastics and food packaging: a review. *Cogent Food Agric.* 1 (1), (6 pages).
- [25]. Kamel S., Ali N., Jahangir K., Shah S.M., El-Gendy A.A. (2008). Pharmaceutical significance of cellulose: a review. *eXPRESS Polym. Lett.* 11, 758–778.
- [26]. O’Sullivan A.C. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*. 4(3):173-207.
- [27]. Barikani M., Oliaei E., Seddiqi H. (2014). Preparation and application of chitin and its derivatives: a review. *Iran Polym J.* 23, 307–326.
- [28]. Malafaya P.B., Silva G.A., Reis R.L. (2007). Natural-origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications. Origin as and for and delivery tissue applications. *Adv Drug Deliv Rev.* 59:207–233.
- [29]. Ravi Kumar M.N.V. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *React Funct Polym.* 46:1–27.
- [30]. Rabea E.I., Badawy M., Stevens C.V., Smagghe G., Steurbaut W. (2003). Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. *J. Am. Chem. Soc.* 4, 1457–1465.

- [31]. Chesterman J., Zhang Z., Ortiz O., Goyal R., & Kohn J. (2020). Biodegradable polymers. *Principles of Tissue Engineering*, 317–342.
- [32]. Khor E., Lim LY. (2003). Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials*. 24: 2339-2349.
- [33]. Zhang L., Zeng M. Proteins as sources of materials. In: Belgacem M, Gandini A (eds). *Monomers polymers and composites from renewable resources*. Elsevier, Amsterdam, (2008), pp 479–493.
- [34]. Jamshidian M., Tehrany E.A.M., Imran M., Jacquot S. Desobry. (2010). Poly-lactic acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies, *Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety* 9, 552-571.
- [35]. Liu L., Li S., Garreau H., Vert M. (2000). Selective enzymatic degradations of poly (L-lactide) and poly (ϵ -caprolactone) blend films. *Biomacromolecules*. 1 (3): 350–359.
- [36]. Navarro-Baena N., Sessini V., Dominici F., Torre L., Kenny J.M., Peponi L. (2016). Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior. *Polym. Degrad. Stab.* 132, 97-108.
- [37]. Middleton J.C., Tipton A.J., (2000). Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*. 21: 2335-2346.
- [38]. Shimao M. (2001). Biodegradation of plastics. *Curr Opin Biotechnol*. 12 (3): 242–247.
- [39]. Li Z., Yang J., Loh X.J. (2016). Polyhydroxyalkanoates: Opening doors for a sustainable future. *Npg Asia Materials*. 8 e265.
- [40]. Lin X., Fan X., Li R., Li Z., Ren T., Ren X., Huang T.S. (2018). Preparation and characterization of PHB/PBAT–based biodegradable antibacterial hydrophobic nanofibrous membranes. *Polym. Adv. Technol*. 29, 481-489.
- [41] Panaitescu D.M., Frone A.N., Chiulan I., Nicolae C.A., Trusca R., Ghiurea M., Gabor A.R., Mihailescu M., Casarica A., Lupescu I. (2018). Role of bacterial cellulose and poly (3-hydroxyhexanoate-co-3-hydroxyoctanoate) in poly (3-hydroxybutyrate) blends and composites. *Cellulose*. 25, 5569-5591.
- [42]. Ikada Y., Tsuji H. (2000). Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun*. 21: 117-132.
- [43]. Middleton J.C., Tipton AJ. (2000). Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*. 21: 2335-2346.
- [44]. Birck C., Degoutin S., Tabary N., Miri V., Bacquet M. (2014). New crosslinked cast films based on poly (vinyl alcohol): preparation and physico-chemical properties. *eXPRESS Polym. Lett*. 8 (12), 941-952.
- [45]. Xu J., & Guo B.-H. (2010). Poly (butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnology Journal*, 5 (11), 1149-1163.
- [46]. Ghosh SK, Pal S., Ray S. (2013). Study of microbes having potentiality for biodegradation of plastics. *Environ Sci Pollut Res*. 20 (7): 4339–4355.

- [47]. Vijaya C., Reddy R.M. (2008). Impact of soil composting using municipal solid waste on biodegradation of plastics. *Indian J. Biotechnol.* 7: 235-239.
- [48]. Krueger M.C., Harms H., Schlosser D. (2015). Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics. *Appl Microbiol Biotechnol.* 99 (21): 8857–8874.
- [49]. Kahar A.W.M., Ismail H., & Abdul Hamid A. (2015). The correlation between crosslink density and thermal properties of high-density polyethylene/natural rubber/thermoplastic tapioca starch blends prepared via dynamic vulcanization approach. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 123 (1) 301-308.
- [50]. Hacker M.C., Krieghoff J., & Mikos A.G. (2019). Synthetic polymers. principles of regenerative medicine, 559–590.
- [51]. Flores Salazar Leonel Ismael. (2013). Thesis: Extruder machine for plastic recycling. North Technical University.
- [52]. Muthuraj R., Misra M., & Mohanty A.K. (2017). Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*, 135 (24), 45726.
- [53]. Tokiwa Y., Calabia B.P., Ugwu C.U., Aiba S. (2009). Biodegradability of plastics. *Int. J. Mol. Sci.*, 10 (9): 3722–3742.
- [54]. Jayasekara R., Harding I., Bowater I., Lonergan G. (2005). Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation. *J. Polym. Environ.*, 13 (3): 231–251.
- [55]. Garg S., Jana A.K. (2007). Studies on the properties and characteristics of starch – LDPE blend films using cross-linked, glycerol modified, cross-linked and glycerol modified starch. *Eur. Polym. J.*, 43 (9): 3976-3987.
- [56]. Amass W., Amass A., & Tighe B. (1998). A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*, 47 (2), 89–144.
- [57]. Choi E.-J., Kim C.-H., & Park J.-K. (1999). Structure-property relationship in PCL/starch blend compatibilized with starch-g-PCL copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37 (17), 2430–2438.
- [58]. European Bioplastics. (2019). Bioplastics Market Development Update. Berlin, Germany.
- [59]. Kalambur S., Rizvi S.S.H. (2006). An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion. *J. Plast. Film Sheeting*, 22: 39–58.
- [60]. Pushpadass H. A., Bhandari P., & Hanna M. A. (2010). Effects of LDPE and glycerol contents and compounding on the microstructure and properties of starch composite films. *Carbohydrate Polymers*, 82 (4), 1082-1089.
- [61]. Liu H., Xie F., Yu L., Chen L., Li L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Prog. Polym. Sci.* 34, 1348-1368.

- [62] Li M., Hasjim J., Xie F., Halley P.J., Gilbert R.G. (2013). Shear degradation of molecular, crystalline, and granular structures of starch during extrusion. *Starch-Stärke*, 66, 595–605.
- [63]. Gray N., Hamzeh Y., Kaboorani A., & Abdulkhani A. (2018). Influence of cellulose nanocrystal on strength and properties of low density polyethylene and thermoplastic starch composites. *Industrial Crops and Products*, 115, 298–305.
- [64]. Shaghaleh, H., Xu, X., & Wang, S. (2018). Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives. *RSC Advances*, 8 (2), 825–842.
- [65]. Laka M., Chernyavskaya S., Shulga G., Shapovalov V., Valenkov A., & Tavroginskaya M. (2011). Use of cellulose-containing fillers in composites with polypropylene. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 17 (2), 150-154.
- [66]. Morandim-Giannettia, A.A., Agnellib, J.A.M., Lanc, B.Z., Magnaboscoc, R., Casarinb, S.A., & Bettini, S.H.P. (2012). Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties. *Carbohydrate Polymers*, 87, 2563-2568.
- [67]. Lin Z., Chen C., Guan Z., Tan S., & Zhang X. (2011). A compatibilized composite of recycled polypropylene filled with cellulosic fiber from recycled corrugated paper board: mechanical properties, morphology, and thermal behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 2789–2797.
- [68]. Luz S.M., Goncalves A.R., & Del'Arco Junior A.P. (2008). Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites: Part A*, 39, 1362–1369.
- [69]. Kiziltas A., Gardner D.J., Han Y., & Yang H.S. (2011). Thermal properties of microcrystalline cellulose-filled PET – PTT blend polymer composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103, 163-170.
- [70]. Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., & Bras J. (2012). Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90 (2), 735-764.
- [71] Muthukumarappan K., & Karunanithy C. (2012). Extrusion process design. *Handbook of Food Process Design*, 710–742.
- [72]. Mount E. M. (2017). Extrusion processes. *Applied Plastics Engineering Handbook*, 217–264.
- [73] Raquez J.-M., Narayan R., & Dubois P. (2008). Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293 (6), 447–470.
- [74] Vogel H. (2013). Processing: 9.1. Structural polymeric materials. *Polymeric Materials for Solar Thermal Applications*, 151–166.
- [75]. Beg M.D.H., Kormin S., Bijarimi M., & Zaman H.U. (2015). Preparation and characterization of low-density polyethylene/thermoplastic starch composites. *Advances in Polymer Technology*, 35 (1).

- [76]. Psomiadou E., Arvanitoyannis I., Biliaderis C. G., Ogawa H., & Kawasaki N. (1997). Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications. Part 2. *Carbohydrate Polymers*, 33 (4), 227–242.
- [77]. Arvanitoyannis I., Biliaderis C.G., Ogawa H., & Kawasaki N. (1998). Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers*, 36 (2-3), 89–104.
- [78]. Raj B., K., U.S., & Siddaramaiah. (2004). Low density polyethylene / starch blend films for food packaging applications. *Advances in Polymer Technology*, 23 (1), 32–45.
- [79]. Vieyra Ruiz H., Martínez E.S.M., & Méndez M.Á.A. (2010). Biodegradability of polyethylene-starch blends prepared by extrusion and molded by injection: Evaluated by response surface methodology. *Starch-Stärke*, 63 (1), 42–51.
- [80]. Datta D., & Halder G. (2018). Enhancing degradability of plastic waste by dispersing starch into low density polyethylene matrix. *Process Safety and Environmental Protection*, 114, 143–152.
- [81]. Vieyra H., Aguilar-Méndez M. A., & San Martín-Martínez E. (2012). Study of biodegradation evolution during composting of polyethylene-starch blends using scanning electron microscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 127 (2), 845–853.
- [82]. St. Pierre N., Davis, B.D., Ramsay J.A., Verhoogt H., (1997). Processing and characterization of starch/polyethylene blends. *Polymer*, 38, 647–656.
- [83]. Tena-Salcido C.S., Rodríguez-González, F.J., Méndez-Hernández, M.L., & Contreras-Esquivel, J.C. (2008). Effect of morphology on the biodegradation of thermoplastic starch in LDPE/TPS blends. *Polymer Bulletin*, 60 (5), 677–688.
- [84]. Rodriguez-Gonzalez F., Ramsay B., & Favis B. (2003). High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, 44 (5), 1517-1526.
- [85]. Peres A.M., Pires R.R., & Oréface R.L. (2016). Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends. *Carbohydrate Polymers*, 136, 210–215.
- [86]. Sabetzadeh M., Bagheri R., & Masoomi M. (2012). Effect of corn starch content in thermoplastic starch/low-density polyethylene blends on their mechanical and flow properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 126 (S1), E63-E69.
- [87]. Sastry P.K., Satyanarayana D., & Mohan Rao D.V. (1998). Accelerated and environmental weathering studies on polyethylene-starch blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (11), 2251–2257.
- [88]. Thakore I.M., Iyer S., Desai A., Lele A., Devi S. 1999. Morphology, thermomechanical properties, and biodegradability of low density

polyethylene/starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, 2791-2802.

[89]. Thakore I., Desai S., Sarawade B., & Devi S. (2001). Studies on biodegradability, morphology and thermo-mechanical properties of LDPE/modified starch blends. *European Polymer Journal*, 37 (1), 151-160.

[90] Kim M. (2003). Evaluation of degradability of hydroxypropylated potato starch/polyethylene blend films. *Carbohydrate Polymers*, 54 (2), 173–181.

[91]. Ratanakamnuan U., & Aht-Ong D. (2006). Photobiodegradation of low-density polyethylene/banana starch films. *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (4), 2725–2736.

[92]. Gupta A.P., Kumar V., & Sharma M. (2010). Formulation and characterization of biodegradable packaging film derived from potato starch & LDPE grafted with maleic anhydride — LDPE composition. *Journal of Polymers and the Environment*, 18 (4), 484–491.

[93]. Ali R.R., Rahman, W.A.W.A., Ibrahim, N.B., & Kasmani, R.M. (2013). Starch-based biofilms for green packaging. *Developments in Sustainable Chemical and Bioprocess Technology*, 347–354.

[94]. Huang C.-Y., Roan M.-L., Kuo M.-C., & Lu W.-L. (2005). Effect of compatibilizer on the biodegradation and mechanical properties of high-content starch / low-density polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, 90 (1), 95–105.

[95]. Pervaiz M., Oakley P., Sain M. (2014) Extrusion of thermoplastic starch: Effect of “green” and common polyethylene on the hydrophobicity characteristics. *Materials Sciences and Applications*, 5, 845-856.

[96]. Yamak H.B. (2016). Thermal, Mechanical and Water Resistance Properties of LDPE/Starch Bio-Based Polymer Blends for Food Packing Applications. *JOTCSA*, 3: 637–58.

[97]. Pirooz M., Navarchian A.H., & Emtiazi G. (2017). Antibacterial and structural properties and printability of starch/clay/polyethylene composite films. *Journal of Polymers and the Environment*, 26 (4), 1702–1714.

[98]. Ali R.R., Jusoh N. W. C., Shameli K., Rahman W.A.W.A., Sadikin A.N., Hasbullah H., Salleh M.S.N. (2018). Studies on blow ability of cassava starch-LDPE composite using glycerol and palm olein as plasticizer for green biofilm production. *AIP Conf. Proc*, 1985, 030016-1-030016-7.

[99]. Ahmadi M., Behzad T., Bagheri R., & Heidarian P. (2018). Effect of cellulose nanofibers and acetylated cellulose nanofibers on the properties of low-density polyethylene/thermoplastic starch blends. *Polymer International*, 67 (8), 993–1002.

[100]. Kaboorani A., Gray N., Hamzeh Y., Abdulkhali A., Shirmohammadli, Y. (2021). Tailoring the low-density polyethylene - thermoplastic starch composites using cellulose nanocrystals and compatibilizer. *Polymer Testing*, 93, 107007.

- [101]. Shujun W., Jiugao Y., & Jinglin Y. (2006). Preparation and characterization of compatible and degradable thermoplastic starch/polyethylene film. *Journal of Polymers and the Environment*, 14 (1), 65–70.
- [102]. Nguyen D.M., Do T.V.V., Grillet A.-C., Ha Thuc H., & Ha Thuc C.N. (2016). Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 115, 257–265.
- [103]. Panrong T., Karbowski T., & Harnkarnsujarit N. (2019). Thermoplastic starch and green tea blends with LLDPE films for active packaging of meat and oil-based products. *Food Packaging and Shelf Life*, 21, 100331.
- [104]. Pang M.-M., Pun M.-Y., & Ishak Z.A.M. (2013). Degradation studies during water absorption, aerobic biodegradation, and soil burial of biobased thermoplastic starch from agricultural waste/polypropylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (6), 3656–3664.
- [105]. Pang M.-M., Pun M.-Y., & Ishak Z.A.M. (2013). Natural weathering studies of biobased thermoplastic starch from agricultural waste/polypropylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (6), 3237–3246.
- [106]. Kim H.-S., Lee B.-H., Choi S.-W., Kim S., & Kim H.-J. (2007). The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38 (6), 1473–1482.
- [107]. Mousavi S.M., Hashemi S.A., Amani A.M., y col. (2017). Modification of polypropylene-starch blend by eggshell nano-particle, EVA and maleic anhydride to Improve biodegradability and thermal properties. *Int J Chem Sci.* 15 (4): 225.
- [108]. Yang F., Long H., Xie B., Zhou W., Luo Y., Zhang C., & Dong X. (2019). Mechanical and biodegradation properties of bamboo fiber - reinforced starch/polypropylene biodegradable composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 48694.
- [109]. García-Muñoz M. A., Valera-Zaragoza M., Aparicio-Saguilán A., Peña-Rico M. A., Juárez-Arellano E. A., Aguirre-Cruz A., Sánchez-Valdes S. (2020). Melt processing of ethylene – vinyl acetate/banana starch/Cloisite 20A organoclay nanocomposite films: structural, thermal and composting behavior. *Iranian Polymer Journal*, 29, 723-733.
- [110]. Hamadache H., Djidjelli, H., Boukerrou A., Kaci M., José Antonio J.-R., & Martín-Martínez J. M. (2018). Different compatibility approaches to improve the thermal and mechanical properties of EVA/starch composites. *Polymer Composites*, 40 (8); 3242-3253.
- [111]. Sessini V., Arrieta M. P., Raquez, J.-M., Dubois P., Kenny J. M., & Peponi L. (2018). Thermal and composting degradation of EVA/Thermoplastic starch blends and their nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 159; 184-198.
- [112]. Sessini V., Raquez J.-M., Kenny J. M., Dubois P., & Peponi L. (2019). Melt-processing of bionanocomposites based on ethylene-co-vinyl acetate and starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 208, 382–390.

- [113]. Li G., & Favis B.D. (2010). Morphology development and interfacial interactions in polycaprolactone/thermoplastic-starch blends. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211 (3), 321–333.
- [114]. Matzinos P., Tserki V., Kontoyiannis A., & Panayiotou C. (2002). Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. *Polymer degradation and stability*, 77 (1), 17–24.
- [115]. Shin B.Y., Narayan R., Lee S.I., & Lee T.J. (2008). Morphology and rheological properties of blends of chemically modified thermoplastic starch and polycaprolactone. *Polymer Engineering & Science*, 48 (11), 2126-2133.
- [116]. Myllymäki O., Myllärinen P., Forssell P., Suortti T., Lähteenkorva K., Ahvenainen R., & Poutanen K. (1998). Mechanical and permeability properties of biodegradable extruded starch/polycaprolactone films. *Packaging Technology and Science*, 11 (6), 265–274.
- [117]. Averous L. (2000). Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. *Polymer*, 41 (11), 4157-4167.
- [118]. Shin B.-Y., Lee S.-I., Shin Y.-S., Balakrishnan S., & Narayan R. (2004). Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone. *Polymer Engineering and Science*, 44 (8), 1429–1438.
- [119]. Beltrán F., Arnal M., Müller A. (2019). Development of biodegradable and compostable mixtures using polycaprolactone and cassava starch. *Latin American Journal of Metallurgy and Materials*, S3: 26-27.
- [120]. Correa A.C., Carmona V.B., Simão J.A., Capparelli Mattoso L.H., & Marconcini J. M. (2017). Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly (ϵ -caprolactone) (PCL): Morphological, rheological, thermal and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 167, 177–184.
- [121]. Wootthikanokkhan J., Santikunakorn S. (2005). Effects of propionyl content on morphology, mechanical properties, and biodegradability of esterified cassava starch/polycaprolactone mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*, 96 (6), 2154-2162.
- [122]. Ikeo Y., Aoki K., Kishi H., Matsuda S., Murakami A. (2006). Biodegradable plastics reinforced with PCL starch mixtures nanoclay. *Polymers for Advanced Technologies*, 17 (11-12), 940–944.
- [123]. Hande ÇELEBİ, Suna dehmén. (2013). Synthesis and characterization of starch/polycaprolactone based biodegradable nanocomposites. *Journal of Engineering and Natural Sciences*. Sigma 31, 53-62.
- [124]. Jianyu Su. (2012). Characterization of mixtures of polycaprolactone and starch for their potential application in the field of biomaterials. *African Journal of Biotechnology*, 11 (3).
- [125]. De Campos A., Tonoli G.H.D., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C., Klamczynski A., Gregorski K.S., Imam S.H. (2012). TPS/PCL composite reinforced with treated sisal fibers: property, biodegradation and water-absorption. *Journal of Polymers and the Environment*, 21 (1), 1–7.

- [126]. Campos A., Marconcini J., Imam S., Klamczynski A., Ortis W., Wood D., Mattoso L. (2012). Morphological, mechanical properties and biodegradability of biocomposite thermoplastic starch and polycaprolactone reinforced with sisal fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31 (8), 573–581.
- [127]. Cyras V.P., Iannace S., Kenny J.M., & Vázquez A. (2001). Relationship between processing and properties of biodegradable composites based on PCL/starch matrix and sisal fibers. *Polymer Composites*, 22 (1), 104–110.
- [128]. Campos A., Teodoro K.B.R., Teixeira E.M., Corrêa A.C., Marconcini J. M., Wood D. F., Mattoso L. H. C. (2012). Properties of thermoplastic starch and TPS/polycaprolactone blend reinforced with sisal whiskers using extrusion processing. *Polymer Engineering & Science*, 53 (4), 800–808.
- [129]. Alix S., Mahieu A., Terrie C., Soulestin J., Gerault E., Feuilloley M.G.J., Leblanc N. (2013). Active pseudo-multilayered films from polycaprolactone and starch based matrix for food-packaging applications. *European Polymer Journal*, 49 (6), 1234-1242.
- [130]. Mahieu A., Terrié C., & Youssef B. (2015). Thermoplastic starch films and thermoplastic starch/polycaprolactone blends with oxygen-scavenging properties: Influence of water content. *Industrial Crops and Products*, 72, 192–199.
- [131]. Khalid S., Yu L., Feng M., Meng L., Bai Y., Ali A., Chen L. (2018). Development and characterization of biodegradable antimicrobial packaging films based on polycaprolactone, starch and pomegranate rind hybrids. *Food Packaging and Shelf Life*, 18, 71–79.
- [132]. Muller J., González-Martínez C., & Chiralt A. (2017). Combination of poly (lactic) acid and starch for biodegradable food packaging. *Materials*, 10 (8), 952.
- [133]. Yu L., Petinakis E., Dean K., & Liu H. (2010). Poly (lactic acid)/starch blends. *Poly (Lactic Acid)*, 217–226.
- [134]. Jayaramudu J., Das K., Sonakshi M., Siva Mohan Reddy G., Aderibigbe B., Sadiku R., & Sinha Ray S. (2014). Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64, 428–434.
- [135]. Lim L.T.; Auras R.; Rubino M. (2008). Processing technologies for Poly (lactic acid). *Prog. Polym. Sci.*, 33, 820–852.
- [136]. Cai J., Liu M., Wang L., Yao K., Li S.H., Xiong H. (2011). Isothermal crystallization kinetics of thermoplastic starch/poly (lactic acid) composites, *Carbohydrate Polymers*, 86: 941-947.
- [137]. Sanyang M.L., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak M.R., & Sahari J. (2016). Development and characterization of sugar palm starch and poly (lactic acid) bilayer films. *Carbohydrate Polymers*, 146, 36–45.
- [138]. Lv S., Zhang Y., Gu J., & Tan H. (2018). Physicochemical evolutions of starch/poly (lactic acid) composite biodegraded in real soil. *Journal of Environmental Management*, 228, 223–231.

- [139]. Mangaraj S., Mohanty S., Swain S., & Yadav A. (2019). Development and characterization of commercial biodegradable film from PLA and corn starch for fresh produce packaging. *Journal of Packaging Technology and Research*, 3, 127-140
- [140]. Li G., Sarazin P., Orts W.J., Imam S. H., & Favis B.D. (2011). Biodegradation of thermoplastic starch and its blends with poly (lactic acid) and polyethylene: Influence of morphology. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212 (11), 1147-1154.
- [141]. Müller C.M.O., Pires A.T.N., & Yamashita F. (2012). Characterization of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23: 426-434.
- [142]. Shirai M.A., Grossmann M.V.E., Mali S., Yamashita F., Garcia P.S., & Müller C.M.O. (2013). Development of biodegradable flexible films of starch and poly (lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. *Carbohydrate Polymers*, 92 (1), 19–22.
- [143]. Reis M.O., Olivato J.B., Bilck A.P., Zanela J., Grossmann M.V.E., & Yamashita F. (2018). Biodegradable trays of thermoplastic starch / poly (lactic acid) coated with beeswax. *Industrial Crops and Products*, 112, 481–487.
- [144]. García-Cruz H., Jaime-Fonseca M., Von Borries-Medrano E., & Vieyra H. (2020). Extrusion parameters to produce a PLA-starch derived thermoplastic polymer. *Mexican Journal of Chemical Engineering*, 19 (Sup. 1), 395-412.
- [145]. Koh J.J., Zhang X., & He C. (2018). Fully biodegradable poly (lactic acid)/starch blends: A review of toughening strategies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 99–113.
- [146]. Jang W.Y., Shin B.Y., Lee T.J., Narayan R. (2007). Thermal properties and morphology of biodegradable PLA/starch compatibilized blends. *J. Ind. Eng. Chem*, 13, 457-464.
- [147]. Gao H., Hu S., Su F., Zhang J., & Tang G. (2011). Mechanical, thermal, and biodegradability properties of PLA/modified starch blends. *Polymer Composites*, 32 (12), 2093–2100.
- [148]. Shin B.Y., Jang S.H., & Kim B.S. (2011). Thermal, morphological, and mechanical properties of biobased and biodegradable blends of poly (lactic acid) and chemically modified thermoplastic starch. *Polymer Engineering & Science*, 51 (5), 826–834.
- [149]. Muñoz R.C., Castillo H.S.V., & Duque J.F.S. (2020). Anaerobic biodegradation under slurry thermophilic conditions of poly (lactic acid)/starch blend compatibilized by maleic anhydride. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 1859-1865.
- [150]. Iovino R., Zullo R., Rao M.A., Cassar L., & Gianfreda L. (2008). Biodegradation of poly (lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 93 (1), 147–157.

- [151]. Chotiprayon P., Chaisawad B., & Yoksan R. (2020). Thermoplastic cassava starch/poly (lactic acid) blend reinforced with coir fibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 156, 960-968.
- [152]. Teixeira E. de M., Curvelo A. A. S., Corrêa A. C., Marconcini J. M., Glenn G. M., & Mattoso L. H. C. (2012). Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). *Industrial Crops and Products*, 37 (1), 61–68.
- [153]. Aranda-García F.J., González-Núñez R., Jasso-Gastinel C.F., & Mendizábal E. (2015). Water absorption and thermomechanical characterization of extruded starch/poly (lactic acid)/agave bagasse fiber bioplastic composites. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1–7.
- [154]. Masmoudi F., Bessadok A., Dammak M., Jaziri M., & Ammar E. (2016). Biodegradable packaging materials conception based on starch and polylactic acid (PLA) reinforced with cellulose. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (20), 20904–20914.
- [155]. Ren J., Liu Z., & Ren T. (2007). Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/starch/montmorillonite biodegradable blends. *Polymers and Polymer Composites*, 15 (8), 633–638.
- [156]. Jalalvandi E., Majid R., Ghanbari T., & Ilbeygi H. (2013). Effects of montmorillonite (MMT) on morphological, tensile, physical barrier properties and biodegradability of polylactic acid/starch/MMT nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28 (4), 496–509.
- [157]. Soares F.C., Yamashita F., Müller C.M.O., & Pires A.T.N. (2013). Thermoplastic starch/poly (lactic acid) sheets coated with cross-linked chitosan. *Polymer Testing*, 32 (1), 94-98.
- [158]. Shirai M.A., Zanela J., Kunita M.H., Pereira G.M., Rubira A.F., Müller C.M.O., Yamashita F. (2016). Influence of carboxylic acids on poly (lactic acid)/thermoplastic starch biodegradable sheets produced by calendaring-extrusion. *Advances in Polymer Technology*, 37 (2), 332–338.
- [159]. Tang X., & Alavi S. (2011). Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers*, 85 (1), 7–16.
- [160]. Râpă M., Grosu E., Stoica P., Andreica M., Hetvary M. (2014). Polyvinyl alcohol and starch blends: properties and biodegradation behavior. *Ecoterra*, 11 (1): 34-42.
- [161]. Junlapong K., Boonsuk P., Chaibundit C., & Chantarak S. (2019). Highly water resistant cassava starch/poly (vinyl alcohol) films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 137, 521-527.
- [162]. Mao L., Imam S., Gordon S., Cinelli P., & Chiellini E. (2000). Extruded cornstarch-glycerol-polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology, and biodegradability. *Journal of Polymers and the Environment*, 8 (4), 205–211.
- [163]. Zanela J., Olivato J.B., Dias A.P., Grossmann M.V.E., & Yamashita F. (2015). Mixture design applied for the development of films based on starch,

polyvinyl alcohol, and glycerol. *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (43), n / a – n / a.

[164]. Zanela J., Shirai M.A., Reis M.O., Mali S., Grossmann M.V.E., & Yamashita F. (2015). Mixture design to develop biodegradable sheets with high levels of starch and polyvinyl alcohol. *Starch - Stärke*, 67 (11-12), 1011–1019.

[165]. Zanela J., Casagrande M., Shirai M.A., Lima V.A. by & Yamashita F. (2016). Biodegradable blends of starch/polyvinyl alcohol/glycerol: multivariate analysis of the mechanical properties. *Polymers*, 26 (3), 193-196.

[166]. Zanela J., Bilck A.P., Casagrande M., Grossmann M.V.E., & Yamashita F. (2018). Polyvinyl alcohol (PVA) molecular weight and extrusion temperature in starch/PVA biodegradable sheets. *Polymers*, 28 (3), 256-265.

[167]. Kahvand F., & Fasihi M. (2019). Plasticizing and anti-plasticizing effects of polyvinyl alcohol in blend with thermoplastic starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 140, 775-781.

[168]. Zanela J., Bilck A.P., Reis M.O., Grossmann M.V.E., Yamashita F. (2020). Modified starches on the properties of extruded biodegradable materials of starch and polyvinyl alcohol. *J. Polym Environ*, 28, 3211-3220.

[169]. Park J.-S., Yang J.-H., Kim D.-H., & Lee D.-H. (2004). Degradability of expanded starch/PVA blends prepared using calcium carbonate as the expanding inhibitor. *Journal of Applied Polymer Science*, 93 (2), 911–919.

[170]. Yang S.-Y., & Huang C.-Y. (2008). Plasma treatment for enhancing mechanical and thermal properties of biodegradable PVA/starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 109 (4), 2452–2459.

[171]. Debiagi F., Mali S., Grossmann M.V.E., & Yamashita F. (2011). Biodegradable foams based on starch, polyvinyl alcohol, chitosan and sugarcane fibers obtained by extrusion. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54 (5), 1043–1052.

[172]. Arvanitoyannis I., Psomiadou E., Biliaderis C.G., Ogawa H., Kawasaki N., & Nakayama, A. (1997). Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), ethylene acrylic acid (EAA), polycaprolactone (PCL) and wheat starch for food packaging applications: Part 3. *Starch - Stärke*, 49 (7-8), 306–322.

[173]. Vaskov I., Pavol A., Bugaj P., Ikov A.N., Feranc J., Mlynsk T. (2008). Biodegradable polymer packaging materials based on polycaprolactone, starch and polyhydroxybutyrate. *Acta Chimica Slovaca*, 1, 301–308.

[174]. Petersen, K., Nielsen, P. V., & Olsen, M. B. (2001). Physical and mechanical properties of biobased materials starch, polylactate and polyhydroxybutyrate. *Starch-Stärke*, 53 (8), 356.

[175]. Ke T., Sun X.S. (2003). Starch, poly (lactic acid), and poly (vinyl alcohol) blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 11, 7–14.

[176]. Ma P., Hristova-Bogaerds D.G., Schmit P., Goossens J.G.P., & Lemstra P.J. (2012). Tailoring the morphology and properties of poly (lactic acid)/poly (ethylene)-co-(vinyl acetate)/starch blends via reactive compatibilization. *Polymer International*, 61 (8), 1284-1293.

- [177]. Ramanjaneyulu B., Venkatachalapathi N., & Prasanthi G. (2019). Testing and characterization of binary and ternary blends with poly (lactic acid), acrylonitrile-butadiene-styrene and tapioca cassava starch powder. *Materials Today: Proceedings*, 27, 2183-2186.
- [178]. Ren J., Fu H., Ren T., & Yuan W. (2009). Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 77 (3), 576–582.
- [179]. Phetwarotai W., & Aht-Ong D. (2011). Reactive compatibilization of polylactide, thermoplastic starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable ternary blend films. *Materials Science Forum*, 695, 178-181.
- [180]. Shirai M.A., Olivato J.B., Garcia P.S., Müller C.M.O., Grossmann M.V.E., & Yamashita F. (2013). Thermoplastic starch/polyester films: effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. *Materials Science and Engineering: C*, 33 (7), 4112–4117.
- [181]. Mittal V., Akhtar T., & Matsko N. (2015). Mechanical, thermal, rheological and morphological properties of binary and ternary blends of PLA, TPS and PCL. *Macromolecular Materials and Engineering*, 300 (4), 423–435.
- [182]. Sarazin P., Li G., Orts W. J., & Favis B.D. (2008). Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*, 49 (2), 599-609.
- [183]. Carmona V.B., Corrêa A.C., Marconcini J.M., & Mattoso L.H.C. (2014). Properties of a biodegradable ternary blend of thermoplastic starch (TPS), poly (ϵ -caprolactone) (PCL) and poly (lactic acid) (PLA). *Journal of Polymers and the Environment*, 23 (1), 83–89.
- [184]. Mittal V., Akhtar T., Luckachan G., & Matsko N. (2014). PLA, TPS and PCL binary and ternary blends: structural characterization and time-dependent morphological changes. *Colloid and Polymer Science*, 293 (2), 573–585.
- [185]. Zhen Z., Ying S., Hongye F., Jie R., & Tianbin R. (2011). Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylene succinate). *Polymers from Renewable Resources*, 2 (2), 49–6.
- [186]. Meng L., Yu L., Khalid S., Liu H., Zhang S., Duan Q., & Chen L. (2019). Preparation, microstructure and performance of poly (lactic acid) -Poly (butylene succinate-co-butyleneadipate)-starch hybrid composites. *Composites Part B: Engineering*, 107384.
- [187]. Wang Y.M., Zhong Y., Shi Q., Guo S. Study of the preparation and properties of TPS/PBSA/PLA biodegradable composites. *J. Compos. Sci.* 2021, 5, 48.
- [188]. Olaiya N.G., Surya I., Oke P.K., Rizal S., Sadiku E.R., Ray, S.S., Farayibi P.K., Hossain M.S., Abdul Khalil H.P.S. (2019). Properties and characterization of a PLA – chitin – starch biodegradable polymer composite. *Polymers*, 11 (10), 1656.

- [189]. Surya I., Olaiya N.G., Rizal S., Zein I., Sri Aprilia N.A., Hasan M., Yahya E.B., Sadasivuni K.K., Abdul Khalil H.P.S. (2020). Plasticizer enhancement on the miscibility and thermomechanical properties of polylactic acid-chitin-starch composites. *Polymers*, 12, 115.
- [190]. De la Orden M.U., Gonzalez S.C., Gonzalez Q.M., & Martinez U.J. (2010). Effect of different coupling agents on the browning of cellulose polypropylene composites during melt processing. *Polymer Degradation and Stabilization*, 95, 201-206.
- [191]. Qiu W.L., Endo T., & Hirotsu T. (2006). Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: effects of polypropylene molecular weight. *European Polymer Journal*, 42, 1059-1068.
- [192]. Naghmouchi I., Espinach F. X., Mutjé P., & Boufi S. (2015). Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: how the filler morphology affects the composite properties. *Materials and Design*, 65, 454–461.
- [193]. Osman H., Ismail H., & Mustapha M. (2010). Effects of maleic anhydride polypropylene on tensile, water absorption, and morphological properties of recycled newspaper filled polypropylene/natural rubber composites. *Journal of Composite Materials*, 44 (1), 1477-1491.
- [194]. Amash A. (2000). Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fiber-Polypropylene composites. *Polymer*, 41 (4), 1589-1596.
- [195]. Borja Y., Rieß G., & Lederer K. (2006). Synthesis and characterization of polypropylene reinforced with cellulose I and II fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (1), 364–369.
- [196]. Bengtsson M., Baillif M. L., & Oksman K. (2007). Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fiber – polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38 (8), 1922–1931.
- [197]. Le Baillif M., & Oksman K. (2009). The effect of processing on fiber dispersion, fiber length, and thermal degradation of bleached sulfite cellulose fiber polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 22 (2), 115–133.
- [198]. Nicole E., Zander Jay H., Park Zachary R., Boelter and Margaret A. Gillan. (2019). Recycled cellulose polypropylene composite feedstocks for material extrusion additive manufacturing. *ACS Omega*, 4 (9), 13879-13888.
- [199]. Hassan M.L., Mathew A.P., Hassan E.A., Fadel S.M., & Oksman K. (2013). Improving cellulose/polypropylene nanocomposites properties with chemical modified bagasse nanofibers and maleated polypropylene. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33 (1), 26–36.
- [200]. Wang L., Roach A.W., Gardner D.J., & Han Y. (2017). Mechanisms contributing to mechanical property changes in composites of polypropylene reinforced with spray-dried cellulose nanofibrils. *Cellulose*, 25 (1), 439-448.

- [201]. Hassanabadi H. M., Alemdar A., & Rodrigue D. (2015). Polypropylene reinforced with nanocrystalline cellulose: Coupling agent optimization. *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (34), n / a – n / a.
- [202]. Iwamoto S., Yamamoto S., Lee S.-H., & Endo T. (2014). Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 59, 26–29.
- [203]. Kim S.-H., Kim E.-S., Choi K., Cho J. K., Sun H., Yoo J. W., Nam J.-D. (2018). Rheological and mechanical properties of polypropylene composites containing microfibrillated cellulose (MFC) with improved compatibility through surface silylation. *Cellulose*, 26, 1085-1097.
- [204]. Samat N., Marini C. D., Maritho M. A., & Sabaruddin F. (2013). Tensile and impact properties of polypropylene/microcrystalline cellulose treated with different coupling agents. *Composite Interfaces*, 20 (7), 497–506.
- [205]. Izzati Zulkifli N., Samat N., Anuar H., & Zainuddin N. (2015). Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites. *Materials & Design*, 69, 114–123.
- [206]. Kaynak B., Spoerk M., Shirole A., Ziegler W., & Sapkota J. (2018). Polypropylene/cellulose composites for material extrusion additive manufacturing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 303 (5), 1800037.
- [207]. Mathew A. P., Oksman K., & Sain M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, 97 (5), 2014–2025.
- [208]. Mathew A. P., Chakraborty A., Oksman K., & Sain M. (2006). The structure and mechanical properties of cellulose nanocomposites prepared by twin screw extrusion. *Cellulose Nanocomposites*, 114-131.
- [209]. Oksman K., Mathew A. P., Bondeson D., & Kvien I. (2006). Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66 (15), 2776–2784.
- [210]. Halász K., & Csóka L. (2013). Plasticized biodegradable poly (lactic acid) based composites containing cellulose in micro- and nanosize. *Journal of Engineering*, 2013, 1–9.
- [211]. Jonoobi M., Harun J., Mathew A. P., & Oksman K. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70 (12), 1742–1747.
- [212]. Sung S. H., Chang Y., & Han J. (2017). Development of polylactic acid nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals derived from coffee silverskin. *Carbohydrate Polymers*, 169, 495–503.
- [213]. Dhar P., Gaur S.S., Soundararajan N., Gupta A., Bhasney S.M., Milli M., Katiyar V. (2017). Reactive extrusion of polylactic acid/cellulose nanocrystal films for food packaging applications: influence of filler type on thermomechanical,

rheological, and barrier properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (16), 4718-4735.

[214]. Karkhanis S.S., Stark N.M., Sabo R.C., & Matuana L.M. (2018). Water vapor and oxygen barrier properties of extrusion-blown poly (lactic acid)/cellulose nanocrystals nanocomposite films. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 114, 204–211.

[215]. Liu Y., & Matuana L.M. (2019). Surface texture and barrier performance of poly (lactic acid) -cellulose nanocrystal extruded-cast films. *Journal of Applied Polymer Science*, 47594.

[216]. Spinella S., Lo Re G., Liu B., Dorgan J., Habibi Y., Leclère P., Gross R.A. (2015). Polylactide/cellulose nanocrystal nanocomposites: Efficient routes for nanofiber modification and effects of nanofiber chemistry on PLA reinforcement. *Polymer*, 65, 9-17.

[217]. Wei L., Agarwal U.P., Matuana L., Sabo R.C., & Stark N.M. (2018). Performance of high lignin content cellulose nanocrystals in poly (lactic acid). *Polymer*, 135, 305-313.

[218]. Monika, Dhar P., & Katiyar V. (2017). Thermal degradation kinetics of polylactic acid/acid fabricated cellulose nanocrystal based bionanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 827–836.

[219]. Dhar P., Tarafder D., Kumar A., & Katiyar V. (2016). Thermally recyclable polylactic acid/cellulose nanocrystal films through reactive extrusion process. *Polymer*, 87, 268-282.

[220]. Dhar P., Murugan R.K., Bhasney S.M., Bhagabati P., Kumar A., & Katiyar V. (2018). A sustainable approach for mechanical recycling of poly (lactic acid)/cellulose nanocrystal films: investigations on structure-property relationship and underlying mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 14493–14508.