

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE MEZCLAS DE ALCOHOL POLIVINÍLICO-ALMIDÓN DE YUCA-SORBITOL OBTENIDAS POR CASTING

Adriana Valencia¹, Carmen Rivera², Edwin Alberto Murillo^{3*}

¹. Estudiante de Ingeniería de Materiales, Grupo CIDEMAT, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales Universidad de Antioquia, Cll 62 # 52-59. Medellín, Antioquia, Colombia.

². Estudiante de Ingeniería de Materiales, Departamento de Ingeniería de Metalúrgica y de Materiales Universidad de Antioquia. Medellín, Antioquia, Colombia.

^{3*}. Profesor, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. Grupo GIPIMME, Grupo Ciencia de los Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín. Calle 67 # 53-108. Bloque 18 Of. 336 y Cll 62 # 52-59 torre1 lab. 310, Medellín, Colombia. Profesor Departamento de Química. Grupo de Investigación en Química Básica Aplicada, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta. Avenida Gran Colombia # 12E-36 Colsag.

e-mail: edwinalbertomurillo@gmail.com

RESUMEN.

Diferentes mezclas de alcohol polivinílico (PVA)-almidón-sorbitol fueron preparadas por un proceso de *casting*. La proporción de PVA y almidón empleada para preparar las mezclas fueron las siguientes: PVAA-1 (10 % PVA-90 % almidón), PVAA-2 (25 % PVA-75 % almidón), PVAA-3 (40 % PVA-60 % almidón) y PVAA-4 (55 % PVA-45 % almidón). En todos los casos la proporción de sorbitol fue mantenida constante (6%). Las propiedades estructurales de los materiales fueron estudiadas por análisis Raman, las propiedades térmicas, fueron estudiadas por calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). El estudio de biodegradabilidad, fue llevado a cabo a temperatura ambiente en presencia y ausencia de sol y lluvia. Por análisis Raman se evidenció que para las mezclas, la señal asignada a la adsorción del grupo OH fue de diferente intensidad. El valor de la temperatura de transición vítrea de las mezclas fue menor que la del PVA, cuando la proporción de PVA fue de 10 y 25 % (mezclas PVAA-1 y PVAA-2); pero cuando esta proporción fue de 40 y 55% (muestras PVAA-3 y PVAA-4), la temperatura de transición vítrea fue mayor que la del PVA. La temperatura inicial de descomposición de las mezclas incrementó con el contenido de PVA. Mediante análisis Raman, DSC y TGA se evidenció que el PVA interaccionó con el almidón. Todas las muestras exhibieron biodegradación bajo las diferentes condiciones empleadas en este estudio.

Palabras claves: Almidón, alcohol polivinílico, mezclas, biodegradabilidad.

ABSTRACT

Different blends of polyvinyl alcohol (PVA)-starch-sorbitol were prepared by casting process. The proportion of polyvinyl alcohol and starch employed for preparing the blends (PVAA) were the following: PVAA-1 (10 % PVA-90 % starch), PVAA-2 (25 % PVA-75 % starch), and

PVAA-3 (40 % PVA-60 % starch) and PVAA-4 (55 % PVA-45 % starch). In all cases the proportion of sorbitol was kept constant (6%). The structural properties of the blends were studied by Raman analysis; the thermal properties were studied by differential scanning calorimetric (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The study of biodegradability was carry on at room temperature in presence and absence of sun and rain. By Raman analysis was evidenced that to the samples, the signal assigned to adsorption of OH groups was of different intensity. The value of glass transition temperature of the blends was lower than PVA, when the proportion of PVA was 10 and 25% (samples PVAA-1 and PVAA-2); but when this proportion was 40 and 55 % (blends PVAA-3 and PVAA-4), the glass transition temperature was higher than PVA. The decomposition initial temperature of the blends increased with the PVA content. By Raman, DSC and TGA was evidenced that PVA interacted with the starch. All samples exhibited biodegradation low conditions employed in this study.

Keywords: Starch, polyvinyl alcohol, blends, biodegradability.

1. INTRODUCCIÓN

La sustitución de materiales poliméricos derivados de fuentes petroquímicas por los materiales obtenidos de fuentes renovables ha ganado gran importancia a nivel mundial debido a la gran acumulación y contaminación que presentan los materiales poliméricos obtenidos a partir del petróleo, los cuales son no biodegradables [1]. Debido al impacto ambiental que están teniendo los residuos de plásticos derivados del petróleo, se han hecho investigaciones con el objetivo de obtener materiales biodegradables que ofrezcan buenas propiedades y bajos costos de producción, para de esta forma poder competir con los polímeros derivados del petróleo [2-6].

El almidón se ha convertido en una gran alternativa para obtener materiales biodegradables, debido a la gran abundancia, bajo costo y a su biodegradabilidad; desafortunadamente el almidón presenta pobres propiedades mecánicas y térmicas, y una alta hidrofiliidad [7].

El almidón es un carbohidrato natural almacenado en las plantas en forma de gránulos. Está compuesto por un polisacárido lineal y otro ramificado, llamados respectivamente amilosa y amilopectina. La amilopectina es la responsable de la formación de zonas cristalinas en la estructura granular del almidón [8]. El almidón tiene una naturaleza hidrofílica, es decir es compatible con el agua debido a sus grupos OH libres [8,9]. Al formarse los enlaces con el agua, la estructura granular se hincha manteniendo su cristalinidad. Sin embargo, si se agrega suficiente calor, se rompen los enlaces eliminando parcialmente las zonas cristalinas del gránulo [9]. Durante la gelatinización el agua penetra inicialmente en las regiones amorfas iniciando el hinchamiento, luego a medida que la temperatura aumenta, el agua desaloja las cadenas del almidón desde la superficie de los cristales. La movilidad térmica de las moléculas y la solvatación producida por las fuerzas de hinchamiento provocan una disminución de la cristalinidad por el desenrollado de las dobles hélices, hasta que la estructura granular es casi completamente fragmentada obteniéndose así, un sol-gel (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño suficientemente pequeño para permanecer en suspensión gracias al movimiento Browniano) [9]. Para mejorar las propiedades mecánicas del almidón, este ha sido mezclado con diferentes polímeros, tales como: pectina, celulosa [10,11], poliácido láctico (PLA)

[11] y alcohol polivinílico (PVA) [12,13]. El PVA es un material biodegradable, soluble en agua, termoplástico y es consumido por microorganismos y enzimas cuando es expuesto al ambiente [11].

Algunos estudios han sido publicados sobre mezclas de almidón y PVA. Mao y colaboradores [2], obtuvieron mezclas de almidón-glicerol-PVA, ellos observaron que la temperatura de transición vítrea disminuyó con el contenido de glicerol. Además observaron que las mezclas de almidón-glicerol sin PVA exhibieron menor fuerza tensil que las que tenía el PVA. Westhoff y colaboradores evaluaron varios polioles, entre ellos glicerol como plastificadores de películas de PVA-almidón obtenidas por *casting* [14]. Ellos observaron una pérdida de efectividad del plastificante en películas preparadas con altas cantidades de almidón. Stenhouse y colaboradores [15] obtuvieron películas de almidón-glicerol-PVA y examinaron el efecto del peso molecular del PVA en las propiedades físicas de la película. La formulación en la que emplearon un peso molecular intermedio de PVA, exhibió baja permeabilidad al oxígeno y propiedades mecánicas aceptables. Chaléat y colaboradores [16] prepararon por extrusión mezclas de almidón plastificado con PVA, ellos observaron una separación de fase, a baja temperatura de transición vítrea, la cual fue atribuida a la fase rica en PVA y otra a alta temperatura de transición vítrea atribuida a la fase rica en almidón termoplástico. Rahman y colaboradores [17], estudiaron el comportamiento térmico de mezclas de almidón plastificado con glicerol y alcohol polivinílico, ellos observaron que la adición de glicerol redujo la temperatura de fusión de las mezclas. Además las energías de activación de las mezclas determinadas por análisis termogravimétrico, fueron superiores a la de los componentes individuales.

La mayoría de las mezclas de PVA-almidón, han sido preparadas empleando glicerol, pero en este estudio se pretende emplear sorbitol. En el presente trabajo, se estudiará el comportamiento estructural, térmico y de biodegradabilidad de diferentes mezclas de almidón-PVA-sorbitol. Además se evaluará la influencia de la composición de las mezclas en las propiedades anteriormente mencionadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Alcohol polivinílico de peso molecular medio y el sorbitol fueron suministrados por JM químicos, el almidón fue suministrado por la fundación INTAL, este contiene 83 % de amilopectina y 17 % de amilosa.

2.2. Preparación de las películas.

Las películas empleadas en la caracterización fueron obtenidas por un proceso de *casting*; para ello inicialmente se calentó el agua a 97 °C con el fin de eliminar el dióxido de carbono disuelto. Posteriormente en 400 ml de agua, se disolvió el PVA a 90 °C y a una velocidad de 500 rpm durante 4 minutos, luego se adicionó el sorbitol y se dejó el sistema bajo estas condiciones hasta completar 10 minutos. Subsiguientemente, se adicionó el almidón y se aumentó la velocidad de agitación a 1200 rpm, el sistema fue mantenido bajo estas condiciones durante 20 minutos.

Finalmente el sistema se filtró por malla 14, y se adicionaron 40 g a cada caja de Petri. Las muestras fueron llevadas a una estufa a 60 °C hasta que secaron, luego se desmoldaron. La composición de las mezclas es presentada en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de las películas analizadas.

Muestras	% (p/p) PVOH	% (p/p) ALMIDÓN	% (p/p) SORBITOL
PVA	100	-	6
Almidón	-	100	6
PVAA-1	10	90	6
PVAA-2	25	75	6
PVAA-3	40	60	6
PVAA-4	55	45	6

2.3 Caracterización de las mezclas.

2.3.1 Microscopía RAMAN

Para el análisis Raman se utilizó un microscopio Raman confocal marca HORIBA YVON-JOBIN modelo LabRam HR. Además se empleó un láser de He-Ne de 633 nm, una rejilla de 600, un objetivo x100, un filtro de densidad OD 1 para evitar el sobrecalentamiento y posible degradación de las muestras durante el ensayo. Fue necesario un Hole de 450 μm y un Slit de 180 μm para disminuir el efecto de la fluorescencia. Los tiempos de adquisición variaron entre 150-200 s.

2.3.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Las muestras fueron previamente secadas a 50 °C durante 12 horas, posteriormente fueron llevadas a un desecador y luego los análisis fueron realizados en un equipo TA Instruments Q-100, a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min.

2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

Este análisis fue realizado en un equipo TA Instruments Q-500 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minutos.

2.3.4 Ensayos de biodegradabilidad.

Para realizar los ensayos de biodegradabilidad, se emplearon dos medios, el primero sobre tierra (en una materia, en ausencia de sol y lluvia) y el otro sobre cajas de Petri que estaban expuestas al sol y a la lluvia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Microscopia Raman

La figura 1 presenta los espectros Raman de las mezclas. La señal que aparece a 500 cm^{-1} , es debida a la vibración de los anillos de la piranosa en el almidón. Las mezclas PVAA-1 y PVAA-3 presentan un espectro similar, la mezcla PVAA-2 tiene un espectro que presenta una disminución significativa de algunas bandas en especial la banda de 2912 cm^{-1} , la cual corresponde a la tensión C-H.

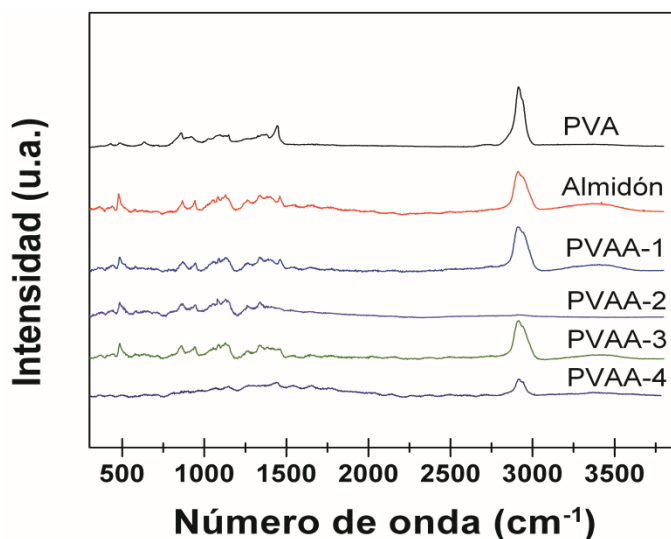


Figura 1. Espectros Raman de las muestras.

Para la mezcla PVAA-4 no se obtuvo un buen espectro debido al alto grado de fluorescencia que presentaba la muestra, sin embargo se observa que se asemeja más al espectro del PVA precisamente por el alto porcentaje de este en la mezcla. Alrededor de 3400 cm^{-1} , se observa una señal, la cual es asignada a la tensión de C-OH; esta señal presenta diferente intensidad en las muestras, lo cual es atribuido a las interacciones entre los grupos OH del PVA y del almidón (figura 2) y a las diferentes composiciones empleadas.

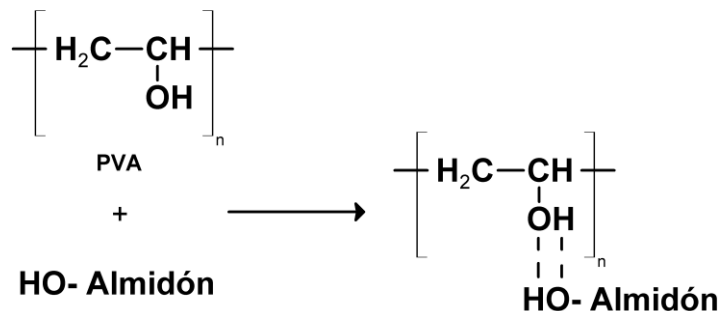


Figura 2. Representación esquemática de las interacciones entre el PVA y el almidón.

También se realizaron análisis Raman (figura 3) para la muestra PVAA-1 expuesta al ambiente en caja de Petri durante 5 semanas en presencia de sol y lluvia y no se observó cambios significativos a valores de número de onda superiores a 750 cm^{-1} , pero alrededor de 500 cm^{-1} , se observa un incremento en la intensidad asociada con la vibración de los anillos de la piranosa en el almidón, lo que indica que hubo una modificación de la estructura polimérica de esta mezcla.

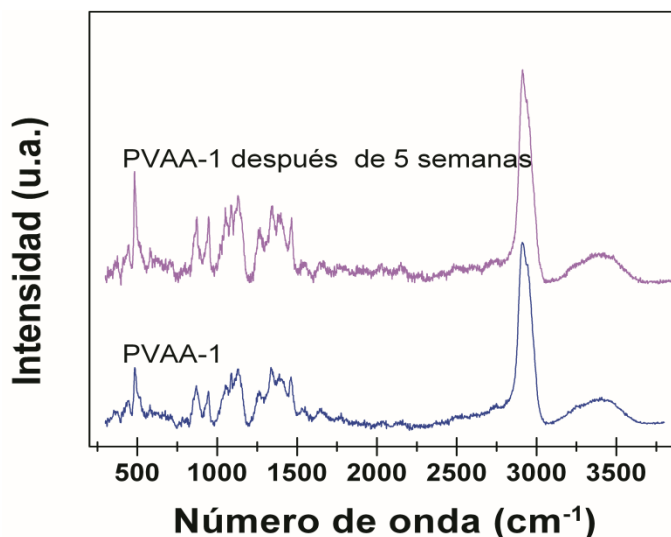


Figura 3. Espectro Raman de la mezcla PVAA-1 antes y después de ser al ambiente (presencia de sol y lluvia) en caja de Petri.

3.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

La figura 4 muestra los termogramas DSC de las muestras. La figura 4a muestra los termogramas de los procesos endotérmicos y la figura 4b los procesos exotérmicos.

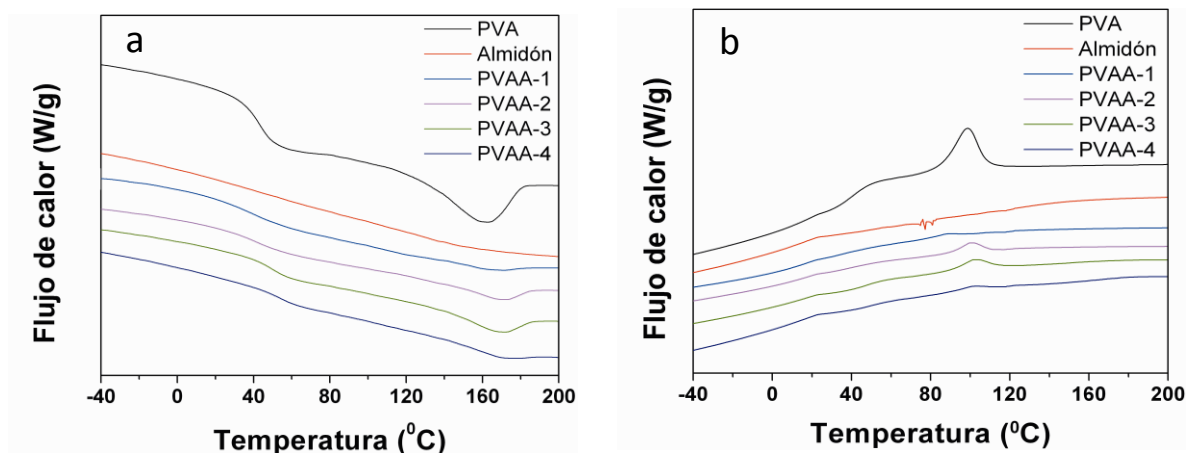


Figura 4. Termogramas DSC a) Procesos endotérmicos y b) Procesos exotérmicos.

La tabla 2 presenta la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión (T_f) y la entalpía de fusión (ΔH_f) de las muestras. Para el almidón no se observó ningún pico endotérmico (figura 3), lo cual indica que está en su estado amorfo [3]. Cuando la cantidad de PVA fue superior al 40 %, el valor de la T_g para las mezclas PVAA-3 y PVAA-4 fue mayor que la del PVA, caso contrario ocurrió para los contenidos de PVA de 10 y 25 % (PVAA-1 y PVAA-2), lo cual indica que la cantidad de sorbitol es más efectiva para plastificar el almidón, cuando la cantidad de PVA es inferior al 40 %. El valor de T_g del PVA está entre 65-85 °C [2], la diferencia con el valor de T_g obtenido en este estudio (43.8 °C), radica en que el sorbitol y la cantidad de agua plastificaron el PVA.

Tabla 2. Valores de T_g , T_f y ΔH_f de las muestras.

Muestras	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
PVA	43.8	161.3	14.9
PVAA-1	41.9	168.3	0.9
PVAA-2	40.2	171.9	2.9
PVAA-3	48.6	168.4	5.9
PVAA-4	53.7	169.5	2.0

Cuando la cantidad de PVA es del 40 % (PVAA-3) y 55 % (PVAA-4), posiblemente se presenta una mayor formación de puentes de hidrogeno entre los grupos hidroxilo del PVA y el almidón (figura 2) esto se corrobora por el mayor valor de T_g presentado por estas muestras. Rahman y colaboradores [17], reportaron que las interacciones a través de los grupos OH entre el PVA y el almidón puede inducir la formación de una estructura cristalina, esto es corroborado por la mayor

temperatura de fusión que presentaron las mezclas de PVAA con respecto a la del PVA (tabla 2). La mayor temperatura de fusión indica que los cristales de las mezclas fueron mayores que los del PVA, lo cual se debió a la interacción con el PVA. La entalpía de fusión del PVA fue de 14.8 J/g, la cual es superior a todas las mezclas, es decir que el número de cristales del PVA es mayor que el número de cristales presentados por las mezclas. La mezcla que presentó el mayor valor de ΔH_f fue la PVAA-3, teniendo en cuenta que esta muestra no fue la que mayor cantidad de PVA contenía podemos decir que las mezclas presentaron diferente número de interacciones a través de los enlaces de hidrogeno de los grupos OH del PVA y el almidón y los del sorbitol con los del PVA y el almidón. De acuerdo a los resultados obtenidos, no se observa una correlación entre los valores de T_g , T_f , ΔH_f y la cantidad de PVA y almidón empleada en la preparación de las mezclas, lo cual indica que se presentaron diferentes interacciones y arreglos moleculares en las mezclas. A pesar que en mezclas de PVA y almidón han sido reportadas separaciones de fase [16], en ninguno de los termogramas se observaron dos valores de T_g . Lo cual indica que se presentó una muy buena interacción entre el PVA y el almidón y que las mezclas obtenidas fueron compatibles.

3.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

La figura 5 presenta los termogramas de las muestras. Todas las muestras presentaron una pequeña pérdida de peso alrededor de 100 °C, la cual está relacionada con la perdida de agua.

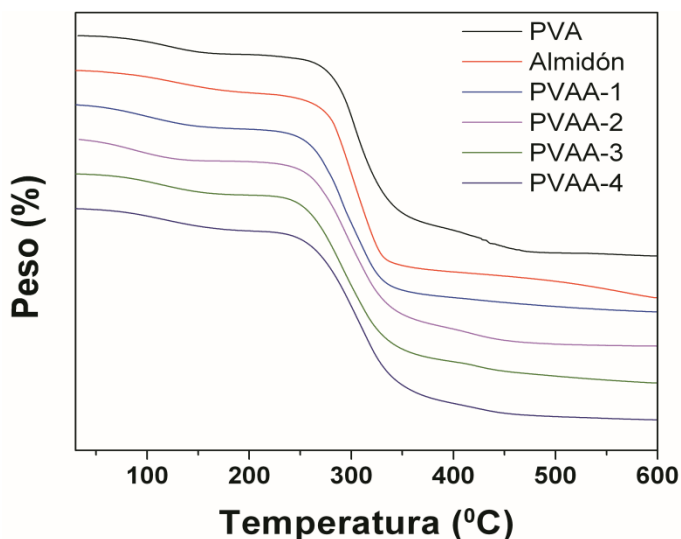


Figura 5. Termogramas de las muestras

Todas las muestras presentaron otra temperatura de descomposición a alta temperatura, la cual inició a las siguientes temperaturas: PVAA-1:204.7 °C, PVAA-2:217.0 °C, PVAA-3:228.4 °C, PVAA-4:232.0 °C, PVA:247.3 °C y almidón 227.4 °C. La temperatura inicial de descomposición incrementa con la cantidad de PVA empleada en la preparación de las mezclas, lo cual es debido posiblemente al incremento en las interacciones. Estos resultados son acordes con los obtenidos para mezclas de PVA-almidón-glicerol [17].

3.4 Biodegradabilidad.

La figura 6 presenta una fotografía de las películas que se obtuvieron de las muestras, donde se puede observar el aspecto de las superficies, el cual no es homogéneo para el almidón y la mezcla PVAA-4. El almidón exhibió una rugosidad superficial debido a la presencia de algunos microgeles y al posible atrapamiento de aire en las películas. En el caso de la mezclas de PVAA, hay una competencia del almidón y el PVA por el agua donde se encuentran disueltos y posiblemente ocurrió un desplazamiento del almidón de la fase acuosa, debido a la menor solubilidad de este en agua, esto hizo que se formaran microgeles del almidón como se puede observar en las micrografías, la película de la mezcla PVAA-4 fue la que presentó una mayor heterogeneidad. Además durante el procesamiento de esta mezcla, se presentó una gran espumosis del sistema y al formarse la película, el aire quedó atrapado.

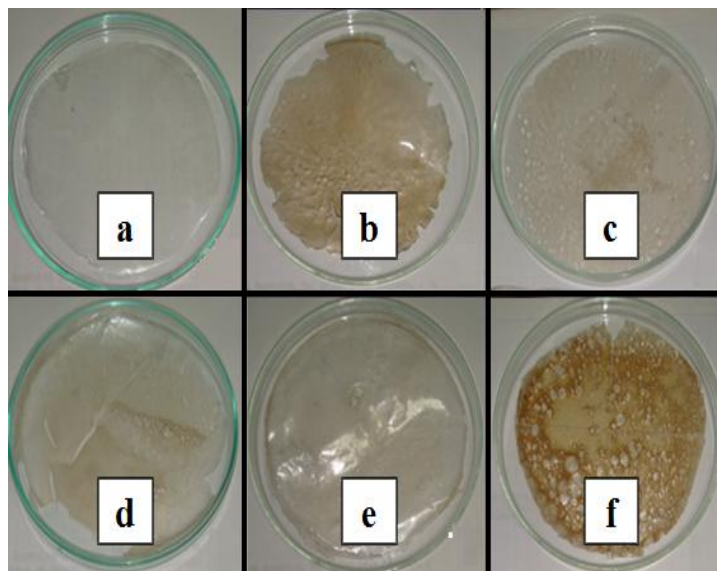


Figura 6. Aspecto inicial de las películas obtenidas. a) PVA, b) Almidón, c) PVAA-1, d) PVAA-2, e) PVAA-3, f) PVAA-4

La figura 7 exhibe el aspecto final de las muestras expuestas al medio ambiente (sol y lluvia) en las cajas de Petri durante 5 semanas. El almidón y todas las mezclas de PVAA presentaron un agrietamiento y un aspecto quebradizo, pero no se visualizaron hongos o colonias de bacterias. El almidón presentó una mayor degradación que el PVA y todas las mezclas de PVAA exhibieron una mayor degradación que el PVA. Además se puede observar que al aumentar la cantidad de PVA en las mezclas, la degradación disminuyó; este comportamiento ha sido atribuido a un mecanismo barrera donde el PVA encapsula el almidón y así previene el ataque de los

microorganismos [18]. Además en presencia de sol y lluvia, se acelera el proceso de hidrolisis del almidón y el PVA.

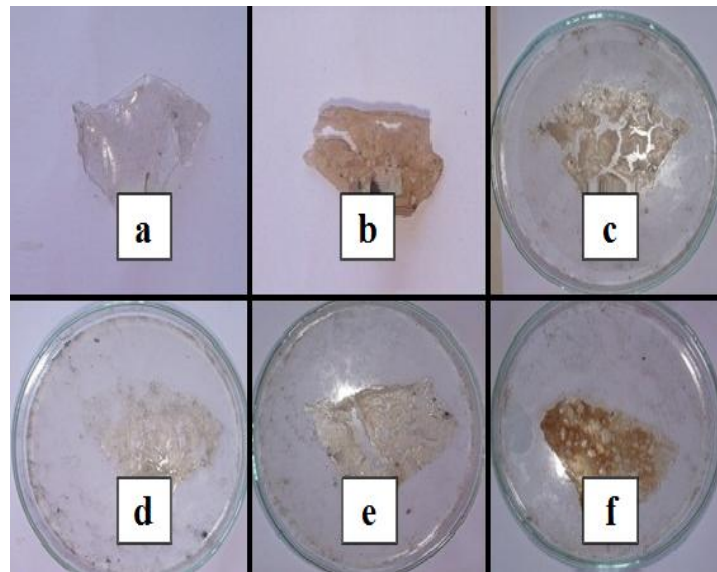


Figura 7. Fotografía de las muestras después de ser expuestas al medio ambiente sobre una caja de Petri por 5 semanas. a) PVA, b) Almidón, c) PVAA-1, d) PVAA-2, e) PVAA-3, f) PVAA-4.

La figura 8 muestra el aspecto final de las películas dejadas en contacto con la tierra (en una matera, con ausencia de sol y de lluvia) durante 5 semanas. Todas las muestras exhibieron susceptibilidad al ataque de microorganismos. Se ha reportado [19] que la amilasa es uno de los microorganismos que degradan el almidón por un proceso de hidrolisis.

En las fotografías (figura 8) hay presencia de algunos puntos verdes que son indicativos del posible desarrollo de hongos en las películas. La muestra que más presencia de hongos presentó fue la PVAA-3. En mezclas de PVA y almidón se ha demostrado que la interacción entre el PVA y el almidón puede alterar la conformación del almidón y prevenir la interacción entre el almidón y la enzima [20].

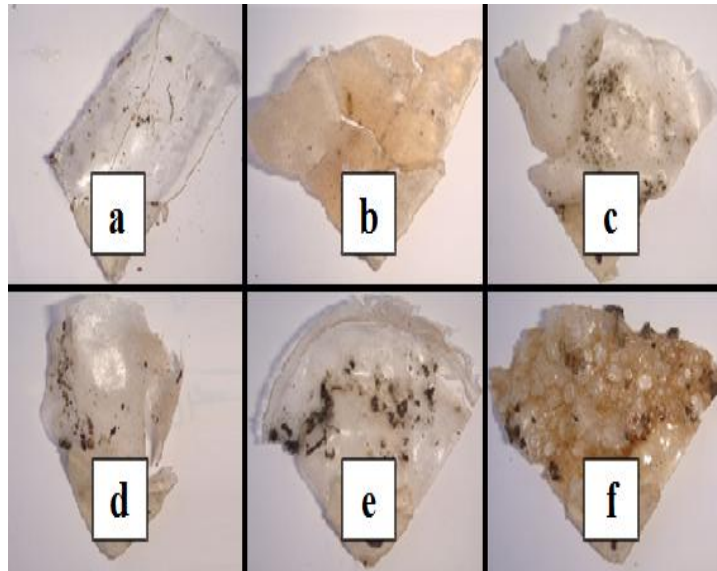


Figura 8. Fotos de las muestras expuestas al medio ambiente sobre tierra por 5 semanas. a) PVA, b) Almidón, c) PVAA-1, d) PVAA-2, e) PVAA-3, f) PVAA-4

A diferencia de las fotografías, las micrografías permiten observar cambios más pequeños a nivel superficial. Por lo tanto a las muestras antes de ser expuestas al medio ambiente sobre tierra (ausencia de sol y de lluvia, en una matera), se les tomó una micrografía (figura 9), Se puede observar que el aspecto inicial es liso.

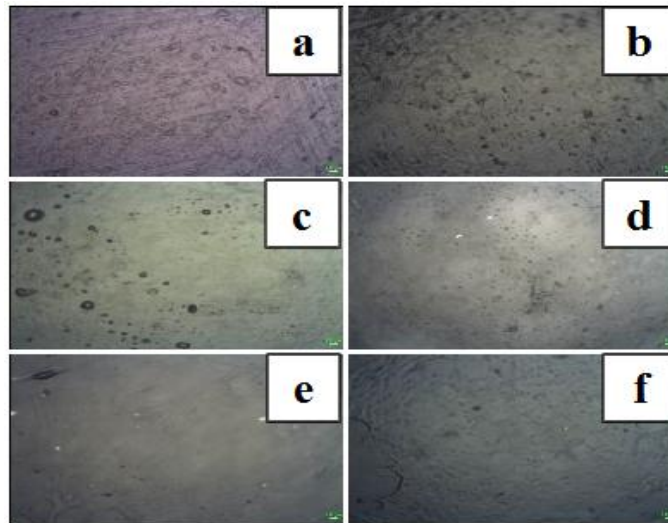


Figura 9. Micrografías x50 de las muestras antes de ser expuestas al medio ambiente sobre tierra por 5 semanas a) PVA, b) Almidón, c) PVAA-1, d) PVAA-2, e) PVAA-3, f) PVAA-4.

La figura 10 presenta las micrográficas de las muestras después de ser expuestas al medio ambiente sobre tierra por 5 semanas, en ausencia de sol y lluvia. Todas las muestras presentaron un cambio morfológico, pero este fue menor para la muestra de PVA (figura 9a), en todas las muestras se presentó el incremento de hongos pero este fue mayor en las muestras de PVAA. Además se puede observar una mayor rugosidad o aparición de porosidad en las muestras PVAA-1 (figura 10c), PVAA-2 (figura 10d) y PVAA-3 (figura 10e), estas son menores en la muestra PVAA-4 (figura 10f). Este comportamiento puede ser explicado por la menor interacción que posiblemente se presentó entre la enzima y la mezcla PVAA-4.

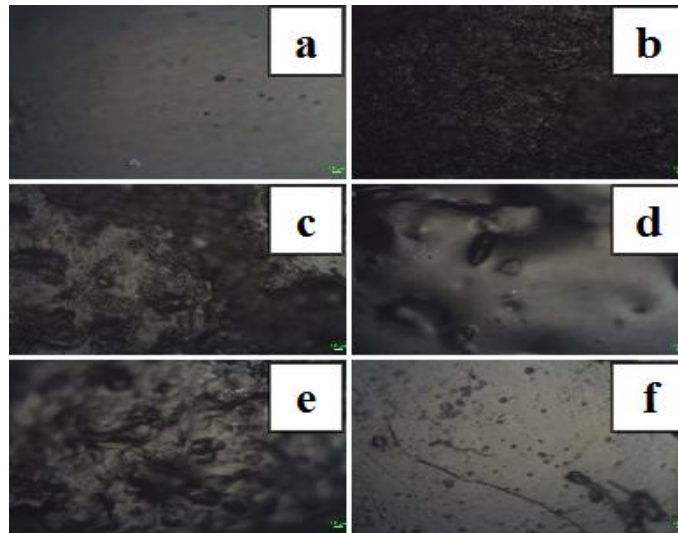


Figura 10. Micrográficas x50 de las muestras después de ser expuestas al medio ambiente sobre tierra por 5 semanas. a) PVA, b) Almidón, c) PVAA-1, d) PVAA-2, e) PVAA-3, f) PVAA-4.

En la región donde se tomaron las micrográficas de las muestras después de ser expuestas al medio ambiente en una caja de Petri en presencia de sol y lluvia durante 5 semanas, se observa un cambio en la morfología superficial (figura 11). Se puede observar que hay pequeñas regiones donde aparece una degradación y presencia de hongos para todas las muestras excepto para el PVA (figura 11a), esto indica que la biodegradabilidad del PVA es menor que la del almidón y la de las mezclas de PVAA, lo cual es corroborado por los resultados de los estudios de biodegradabilidad realizados en ausencia de sol y lluvia.

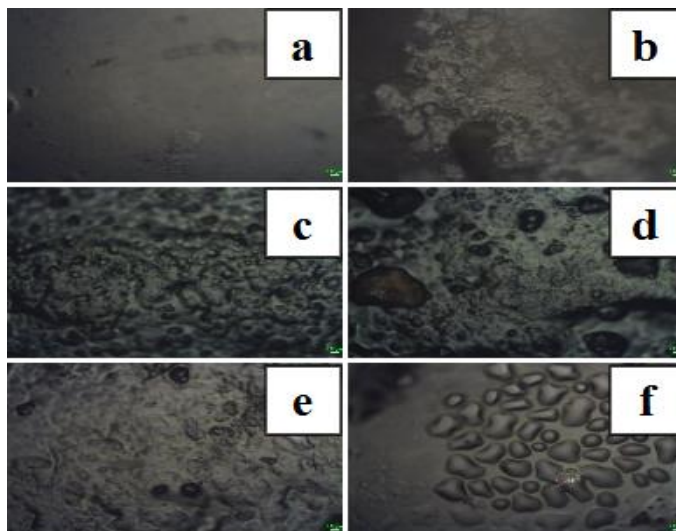


Figura 11. Micrografías x50 de las muestras después de ser expuestas al medio ambiente sobre una caja de Petri en presencia de sol y lluvia por 5 semanas. a) PVA, b) Almidón, c) PVAA-1, d) PVAA-2, e) PVAA-3, f) PVAA-4.

4. CONCLUSIONES

El objetivo de este estudio era proveer información del comportamiento estructural, térmico y de biodegradabilidad de diferentes mezclas de almidón-PVOH-sorbitol. La estructura cristalina del PVA fue modificada, ya que se redujo la entalpia de fusión y además solo se observó una temperatura de transición vítrea para las mezclas. La ausencia de una temperatura de transición vítrea para la mezcla de almidón y sorbitol, indica que la proporción de sorbitol utilizada no es suficiente para plastificar el almidón. Las propiedades térmicas de las mezclas dependen de la proporción empleada de PVA-almidón. El estudio de biodegradabilidad permitió evidenciar que todas las muestras presentaron biodegradabilidad (presencia de agrietamiento y hongos), pero esta fue menor para el PVA. La biodegradabilidad presentada por las muestras fue mayor a temperatura ambiente cuando estuvieron expuestas al sol y a la lluvia que cuando estuvieron en el suelo en ausencia de sol y de lluvia; este comportamiento posiblemente fue debido a que las muestras que estuvieron en presencia de sol y lluvia experimentaron un mayor grado de hidrólisis.

Este estudio permitió realizar una importante contribución en el estado del arte de este tipo de materiales, ya que las mezclas de PVA-almidón usualmente han sido preparadas utilizando glicerol y en este estudio se utilizó sorbitol como agente plastificante.

5. AGRADECIMIENTOS

Nosotros agradecemos al grupo GYMACYR por prestarnos el espacio para la obtención de los materiales.

5. REFERENCIAS

- [1] Mohanty, A.K.; Misra, M.; Hinrichsen, G. "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview". *Macromol. Mater. Eng.* Vol.276-277, (1), p. 1-24, 2000.
- [2] Mao, L.; Imam, S.; Gordon, S.; Cinelli, P.; Chiellini, E. "Extruded Cornstarch-Glycerol-Polyvinyl Alcohol Blends: Mechanical Properties, Morphology, and Biodegradability". *J. of Polym. and the Environment.* Vol. 8, (4), p. 205-211, 2000.
- [3] Sin, L. T.; Rahman, W. A.; Rahmat, A. R.; Khan, M. I. "Detection of synergistic interactions of polyvinyl alcohol-cassava starch blends through DSC". *Carbohydr. Polym.* Vol. 79, p. 224-226, 2010.
- [4] Willett, J. L.; Shogren, R. L. "Processing and properties of extruded starch/polymer foams". *Polym.* Vol. 43, p. 5935-5947, 2002.
- [5] Yu, Long.; Dean, K.; Li, L. "Polymer blends and composites from renewable resources". *Prog. Polym. Sci.* Vol. 31, p. 576-602, 2006.
- [6] Liua,H.; Xiea, F.; Yua, L, Chena, L.; Lia, L. "Thermal processing of starch-based polymers". *Progr. Polym. Sci.* Vol. 34, p. 1348-1368, 2009.
- [7] Moriana, R.; Vilaplana, F.; Karlsson, S. "Improved thermo-mechanical properties by the addition of natural fibres in starch-based sustainable biocomposites" *Composites: Part A* Vol. 42, p. 30-40, 2011.
- [8] Ruiz, G. "Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca". *Ingeniería y ciencia.* Vol. 2 (5), p. 5-28, 2006.
- [9] Janssen L.; Moscicki, L. "Thermoplastic starch, a green material for various industries", ed.Wiley VCH, Alemania, 2009.
- [10] Chiellini, E.; Cinelli, P.; Imam, S.H.; Mao, L. "Composite films based on biorelated agro-industrial waste and poly(vinyl alcohol). Preparation and mechanical properties characterization". *Biomacromol.* Vol. 2, p. 1029-1037, 2001.
- [11] Demirgöz D.; Elvira, C.; Mano, J. F.; Cunha, A. M.; Piskin, E.; Reis, R. L. "Starch-based biodegradable hydrogels with potential biomedical applications as drug delivery systems". *Polym. Degrad. Stab.* Vol. 70, p. 161-170, 2000.

- [12] Tianyi, K.; Xiuzhi, S. "Starch, poly(lactic acid), and poly(vinyl alcohol) blends". *J. Polym. Environ.* Vol. 11, p.1566-1575, 2003.
- [13] Spiridon, I.; Popescu, M.C.; Bodârlau, R.; Vasile, C. "Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly(vinyl alcohol) with starch". *Polym. Degrad. Stab.* Vol. 93, p. 1884-1890, 2008.
- [14] Westhoff, R. P.; Kwolek, W. F.; Otey, F. H.; "Starch-Polyvinyl Alcohol Films –Effect of Various Plasticizers". *Starch.*Vol. 31, p. 163–165, 1979.
- [15] Stenhouse, P. J.; Mayer, J. M.; Hepfinger, M. J.; Costa, E. A.; Dell, P. A.; Kaplan, D. L. "in fundamentals of Biodegradable Polymer and Packaging", C. Ching, D. L. Kaplan and E. L. Thomas (Eds.), - Technical Publishing Company, Lancaster, PA, capítulo 11, p. 151–158, 1993.
- [16] Chaléat, C. M.; Halleya, P. J.; Trussb, R. W.; "Study on the phase separation of plasticised starch/poly(vinyl alcohol) blends" *Polym. Degrad. Stab.* Vol. 97, p. 1930-1939, 2012.
- [17] Rahmana, W. A.; Sina, L. T.; Rahmat, A. R.; Samad, A. A. "Thermal behaviour and interactions of cassava starch filled with glycerol plasticized polyvinyl alcohol blends" *Carbohydr. Polym.* Vol. 81, p. 805–810, 2010.
- [18] Russo, M. A. L.; Trussa, R.; Halley, P. J.; "The enzymatic hydrolysis of starch-based PVOH and polyol plasticised blends" *Carbohydr. Polym.* Vol. 77, 442–448, 2009
- [19] Omemu, A. M; Akpan, I; Bankole, M.O.; Teniola, O. D. "Hydrolysis of raw tuber starches by amylase of *Aspergillus niger* AM07 isolated from the soil". *Afr. J. Biotech.* Vol. 4 (1), p. 19-25, 2005.
- [20] Chaleat, C. M.; Halley, P. J.; Truss, R. W. " Properties of a plasticised starch blend. Part 1: Influence of moisture content on fracture properties". *Carbohydr. Polym.*, Vol. 71 (4), p. 535–543, 2008.