



COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE PLÁTANO CON POLI(ETILENO TEREFALATO) DEGRADADO

THERMAL BEHAVIOR OF BANANA STARCH FILMS WITH DEGRADED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

A. Ramírez-Hernández¹, M. Valera-Zaragoza^{1*}, A. Aparicio-Saguilán² y J.C. Conde-Acevedo¹

¹Instituto de Química Aplicada, Universidad del Papaloapan, Circuito Central 200, Col. Parque Industrial, Tuxtepec, Oaxaca, 68301, México.

²Instituto de Biotecnología, Universidad del Papaloapan, Circuito Central 200, Col. Parque Industrial, Tuxtepec, Oaxaca, 68301, México.

Recibido 29 de Enero de 2014; Aceptado 17 de Abril de 2015

Resumen

El comportamiento térmico y estructural de películas de almidón de plátano con PET degradado (A/PET_{deg}) es discutido. La degradación del PET y las características de las películas A/PET_{deg} fueron determinadas mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (EITF), difracción de rayos-X (DRX) y análisis térmico simultáneo (ATS). Los productos de degradación obtenidos a partir del PET fueron principalmente ácido tereftálico, dímeros de ácido y cadenas macromoleculares residuales, los cuales mostraron un distinto comportamiento térmico. La estabilidad térmica de las películas A/PET_{deg} fue menor que la de los componentes individuales, este comportamiento fue relacionado con el rompimiento de los dominios amorfos del almidón (puntos de ramificación de la molécula de amilopectina) y debido al efecto catalítico generado por el ácido tereftálico durante el proceso térmico. Adicionalmente, la barrera a la absorción de agua en las películas A/PET_{deg} fue incrementada en función del contenido de PET_{deg}.

Palabras clave: comportamiento térmico, poli(etileno tereftalato), almidón de plátano, mezclas.

Abstract

The thermal behavior and structural of banana starch films with degraded PET is discussed (S/PET_{deg}). The PET degradation and the characteristics of A/PET_{deg} films were analyzed by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and simultaneous thermal analysis (STA). Terephthalic acid, acid dimers and residual macromolecular chains were the degradation products of PET, which showed different thermal behavior. The thermal stability of the A/PET_{deg} composite films was lower than the individual components; this behavior was related to the breakdown of the starch amorphous domains (branching points of the amylopectine molecule) and due to the catalytic effect caused by the terephthalic acid during the thermal process. Additionally, the barrier to water absorption of the A/PET_{deg} films was increased depending on the content of PET_{deg}.

Keywords: thermal behavior, polyethylene therephthalate, banana starch, blends.

*Autor para la correspondencia. E-mail: mvalera@unpa.edu.mx
Tel. +52 287 8759240, Fax +52 287 8759240-13

1 Introducción

El poli(etileno tereftalato) (PET) es un poliéster termoplástico de alto uso en el mundo. Sin embargo, su alta producción y consumo ha generado grandes problemas ambientales, debido principalmente a su pobre biodegradabilidad. La depolimerización química de PET reciclado, a través de metanólisis, glicólisis, aminólisis (Paszun y Spychaj 1997), degradación hidrolítica (Kao y col., 1998; Hosseini y col., 2007), pirolisis hidrolítica (Kenny y col., 2008), hidrólisis ácida (Yoshioka y col., 2001) e hidrólisis alcalina (Ruvolo-Filho y Curti 2006), entre otros, ha sido una opción viable para reutilizar o reaprovechar este material. Los productos de degradación han sido por lo general oligómeros tereftálicos, monómeros ácido tereftálico, etilen-glicol ó bis(2-hidroxietil) tereftalato, dependiendo del proceso de degradación (Güclü y col., 2003). Estos productos son nuevamente reaprovechados para la síntesis de PET. Otra alternativa de reúso ha sido la combinación de PET reciclado con otro polímero, por ejemplo; PET con PE (Dimitrova y col., 2000; Shields y col., 2008) ó PET con PP (Santos y Pezzin, 2003; Tao y Mai, 2007). No obstante, la mezcla con otro termoplástico sintético no genera productos biodegradables. El uso de un polímero natural como el almidón mezclado con poliolefinas ha permitido obtener materiales parcialmente biodegradables (Rodríguez-González y col., 2003; Raj y col., 2004; Shujun y col., 2005; Ratanakamnuan y Aht-Ong, 2006; Rosa y col., 2007; Vargas-Torres y col., 2008; de Lima y col., 2008; Tang y Alavi, 2011). Sin embargo, la combinación de almidón con PET no ha sido fácil, la gran diferencia en temperatura de fusión entre los polímeros provoca que la mezcla sea difícil de compatibilizar, aún cuando ambos polímeros contienen grupos funcionales capaces de interactuar y generar compatibilidad entre el polímero sintético y el natural. Girija y col., (2005) obtuvieron la mezcla de los polímeros a una temperatura de 250 °C. Sin embargo, a esta temperatura se tiene el riesgo de trabajar en la zona de degradación de las cadenas del almidón (temperatura de inicio de degradación alrededor de 260 °C).

El presente trabajo propone una alternativa para combinar los dos componentes utilizando un producto de degradación del PET, el cual es combinado con almidón de plátano bajo condiciones de formación de película (alrededor de la temperatura de gelatinización del almidón). El plátano en estado inmaduro ha funcionado como una fuente alternativa de extracción

de almidón, con un rendimiento mayor al 70% y con buenas propiedades de digestibilidad y funcionales que pueden tener un alto potencial de aplicación similar al almidón de maíz o de papa (Bello-Pérez y col., 2000; Núñez-Santiago y col., 2004; Zhang y col., 2005; Vieira y col., 2013; Aparicio-Saguilán y col., 2014). Adicionalmente, se utiliza almidón obtenido a partir de plátano de desecho. Esto es, se utilizan frutos que son desechados por defectos en su formación. Los defectos de formación pueden ser ocasionados por un hongo (*Mycosphaerella fijiensis*), el cual genera la enfermedad en el plátano conocida como Sigatoka negra, el patógeno destruye el tejido de las hojas, afectando el crecimiento de las plantas y la calidad del fruto (Marín y col., 2003). Esto ha sido un problema que ha generado grandes pérdidas de este fruto alrededor del mundo. Aún cuando el plátano con Sigatoka negra no tiene la calidad para ser consumido como fruto podría ser una fuente para aislar almidón y ser utilizado en el desarrollo de materiales biodegradables.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

Plátano macho de la especie *Musa paradisiaca* L. en estado inmaduro y de desecho por defectos de forma, cosechados de la región de Tuxtepec, Oaxaca, México. El PET fue obtenido de botellas usadas y recicladas. Hidróxido de potasio, ácido cítrico grado reactivo y glicerol grado biológico adquiridos de Sigma Aldrich. Los reactivos alcohol butílico y ácido clorhídrico fueron adquiridos de Meyer Chemical.

2.2 Degradación del PET reciclado

La degradación química del PET se llevó a cabo por hidrólisis básica, utilizando una metodología previamente reportada (Ramírez y col., 2010). El PET reciclado, lavado y molido hasta hojuelas menores a 2 cm de largo fue adicionado a una solución 3.44 M de hidróxido de potasio en alcohol butílico. La mezcla de reacción fue calentada a 150 °C con agitación de 320 rpm durante 1 h. El PET sin reaccionar (sólido) fue separado de la solución por filtración. El producto de la degradación (en solución) fue lavado con agua destilada y precipitado con ácido clorhídrico.

2.3 Aislamiento del almidón

El almidón fue aislado de plátano macho usando un procedimiento ya reportado por Flores-Gorosquera y col., (2004). Las frutas fueron peladas, cortadas en cubos de 5 a 6 cm y depositadas en soluciones de ácido cítrico (0.5 g/L), luego fueron maceradas a baja velocidad en una mezcladora (Heavy Duty Blender) por 2 min. La solución homogenizada fue consecutivamente tamizada a través de mallas de diferente tamaño (40, 100 y 270 US mesh). El sólido tamizado fue lavado con agua destilada varias ocasiones y después fue centrifugado en una centrifuga semicontinua Veronesi (BSGAR 1500, Verona, Italia) a 10750 rpm. El proceso de filtrado y centrifugado para la extracción del almidón fue repetido tres veces. El almidón extraído fue secado en una estufa a 40 °C durante toda una noche y almacenado a temperatura ambiente en un contenedor de vidrio.

2.4 Preparación por casting de las películas A/PET_{deg}

Una suspensión acuosa de 4% de almidón con glicerol (20% con relación al almidón) fue mezclada con PET_{deg} a las relaciones de 1:0.25, 1:0.50 y 1:0.75 almidón:PET_{deg} respectivamente. La mezcla en suspensión fue calentada desde temperatura ambiente hasta 95 °C a una velocidad constante de 3 °C/min y con agitación de 125 rpm. Una vez alcanzada la temperatura final, la mezcla se mantuvo durante 10 min. Inmediatamente después, las suspensiones gelatinizadas de Almidón/PET_{deg} fueron depositadas sobre cajas Petri y secadas a 65 °C por 5 h. Después de este tiempo, las películas formadas fueron almacenadas a 25 °C ± 2 °C y a una humedad relativa del 57 %, con ayuda de una solución saturada de NaBr. Las películas compuestas fueron etiquetadas como A/PET_{deg} [1:0.25], A/PET_{deg} [1:0.50] y A/PET_{deg} [1:0.75].

2.5 Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro D8 Advance de Bruker AXS, usando un filtro de Ni, un generador de radiación de CuK- α , a 30 mA y 40 kV. Los difractogramas fueron recolectados entre 5 y 60° en 2θ , utilizando una velocidad de barrido de 1 °/min. Espectros de infrarrojo fueron obtenidos con un espectrómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, utilizando un

accesorio ATR, bajo una resolución de 4 cm⁻¹ y un intervalo de frecuencias de 4000 a 400 cm⁻¹. El análisis termogravimétrico y el análisis diferencial térmico fueron realizados en un analizador térmico simultáneo STA 6000 de Perkin Elmer, bajo una atmosfera de N₂, en un intervalo de temperaturas de 30 a 700 °C, a 20 °C/min. El contenido de humedad de las películas fue determinado midiendo la pérdida en peso de cada película después de secar 0.5 g de cada muestra en una estufa a 110 °C durante 2 h. Los análisis fueron determinados por triplicado. El contenido de humedad se calculó mediante la siguiente Ec. (1).

$$\%Humedad = \left[\left(\frac{\text{Peso inicial de la muestra}}{\text{Peso de la muestra}} \right) - 1 \right] \times 100 \quad (1)$$

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización estructural del PET_{deg}

La Fig. 1 muestra los patrones de difracción de rayos-X del PET y del producto de degradación (PET_{deg}). Se observa la formación de un difractograma para el PET_{deg} distinto al del PET sin degradar. Este último muestra solo una señal de reflexión amplia desde $2\theta = 15$ hasta 30° con un máximo en $2\theta = 25$. En esta señal se sobreponen los picos característicos del PET semicristalino, reportados en otros trabajos (Hadac y col., 2007; Hadjizadeh y col., 2011). La señal de las fases cristalina y amorfa sobrepuestas del patrón de difracción corresponde al PET reciclado y es una consecuencia de las condiciones de procesamiento en las muestras provenientes de botellas recicladas. Es sabido que el moldeo de botellas requiere mantener un equilibrio entre la transparencia deseada (baja cristalinidad) y alta resistencia mecánica y propiedades de barrera (alta cristalinidad) (Awaja y Pavel, 2005). Por su parte, el PET_{deg} muestra varias señales de reflexión, siendo las más notables a $2\theta = 8.9, 15.7, 24.3, 27.4, 36.9, 41.2, 45.4$ (ver figura insertada). Estas señales son características del ácido tereftálico (TPA) formado como consecuencia de la degradación química del PET y son similares a la forma cristalina I del TPA reportada por Sledz y col., (2001). De acuerdo a los difractogramas, el PET_{deg} tiene un menor grado de cristalinidad que el PET sin degradar, establecido por la diferencia de intensidad de las señales en la figura principal (Fig. 1). Este resultado muestra que las condiciones de degradación del PET reciclado afectaron considerablemente su

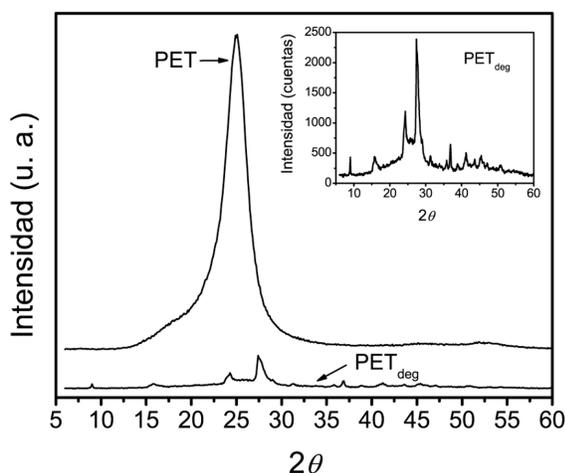


Fig. 1. Patrones de difracción de rayos-X del PET sin degradar y degradado.

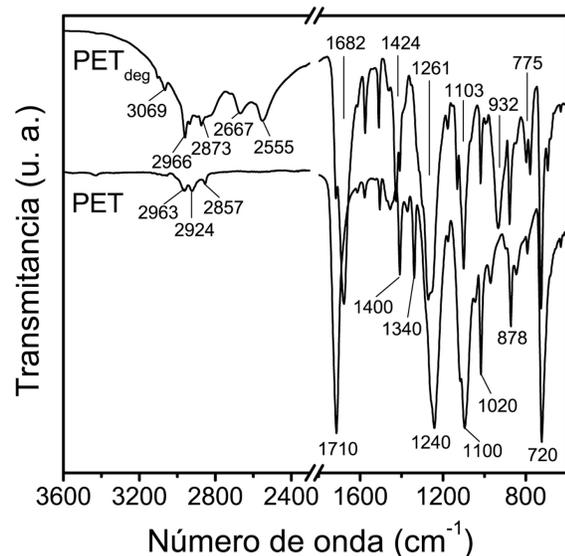


Fig. 2. Espectros por FTIR del PET sin degradar y degradado.

estructura y disminuyeron su carácter cristalino, rompiendo las cadenas macromoleculares a cadenas más cortas y formando moléculas de ácido tereftálico y sales de tereftalato de dipotasio.

Los análisis por FTIR confirmaron los cambios estructurales obtenidos en el producto de degradación del PET. La Fig. 2 muestra el espectro del PET tal como lo han reportado varios autores (Holland y Hay 2002; Peng y col., 2012; Djebara y col., 2012). Vibraciones del grupo CH₂: tensión asimétrica a 2924 cm⁻¹, tensión simétrica a 2857 cm⁻¹ y balanceo a 720 cm⁻¹; vibraciones de los grupos tereftalato:

tensión de C=O a 1710 cm⁻¹, tensión de C=C a 1400 cm⁻¹ y flexión en el plano de C-H en la región de 1240 a 1020 cm⁻¹. En contraste, el espectro del PET_{deg} muestra señales características del ácido tereftálico, una banda ancha desde 3300 hasta 2500 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión de O-H para ácidos; el amplio intervalo de frecuencia con los sub-máximos también indica la presencia de dímeros formados a través de puentes de hidrógeno (Tellez y col., 2001; Stuart, 2004), vibración de tensión de =C-H en el anillo aromático a 3069 cm⁻¹, tensión de C-H a 2966 cm⁻¹, vibración de C=O desplazada a 1682 cm⁻¹, vibraciones de tensión de C=C del anillo aromático entre 1682 y 1424 cm⁻¹, flexión en el plano de C-O-H a 1424 cm⁻¹, tensión de C-O a 1261 cm⁻¹, flexión en el plano de C-H en la región de 1261 a 1020 cm⁻¹, banda de flexión fuera del plano de C-O-H a 932 cm⁻¹, las bandas desde 932 a 700 cm⁻¹ son relacionadas con la vibración fuera del plano del anillo aromático p-sustituido. Los resultados concuerdan con los reportados por Téllez y col., (2001) y Güclü y col., (2003) sobre degradación de PET. Aparentemente, las condiciones de hidrólisis alcalina conllevan preferentemente a la formación de ácido tereftálico y dímeros de ácido enlazados por puentes de hidrógeno, tal como lo reporta Sammon y col., (2000).

3.2 Comportamiento térmico del PET_{deg}

En la Fig. 3 se muestran las curvas de pérdida de peso tanto del PET sin degradar como del PET_{deg}. Es notorio que el PET sin degradar muestra una sola caída de pérdida de peso con una temperatura de degradación promedio de las cadenas macromoleculares a 445 °C. Resultado similar al reportado por Girija y col., (2005). Por el contrario, el PET_{deg} muestra varias pérdidas de peso, la primera de ellas a baja temperatura, alrededor de 140 °C. Esta pérdida de peso es adjudicada a moléculas pequeñas derivadas del rompimiento de las cadenas macromoleculares durante la depolimerización. También, se observa una pérdida de peso a 445 °C de aproximadamente 29 %, correspondiente a la degradación de las cadenas macromoleculares residuales y preferentemente a la sublimación del ácido tereftálico formado. La pérdida de peso de aproximadamente 13 % a una temperatura aproximada de 610 °C puede ser relacionada con la volatilización de dímeros de ácido tereftálico formados por puentes de hidrógeno. Un alto contenido de residuo mayor al 40 % resistente a temperaturas

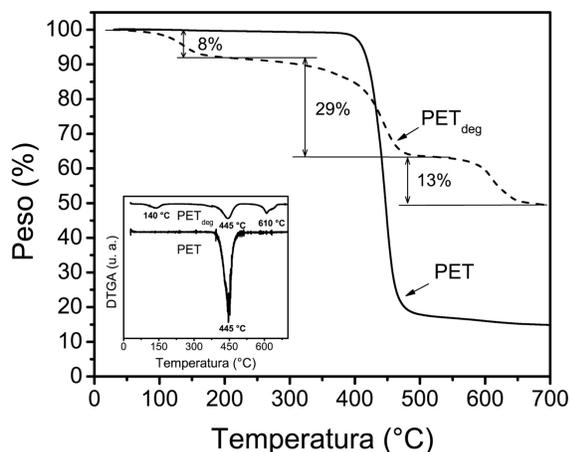


Fig. 3. Curvas de pérdida de peso del PET sin degradar y degradado.

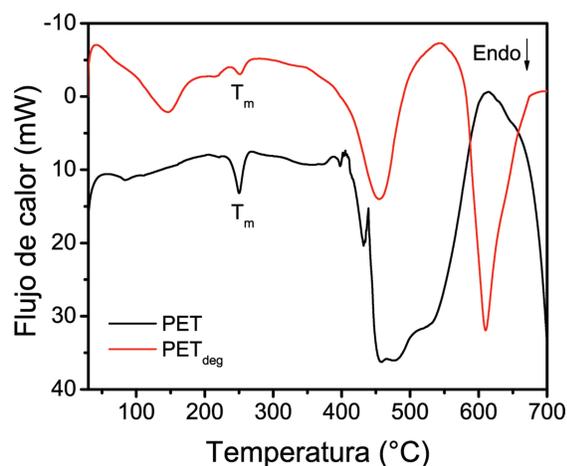


Fig. 4. Transiciones térmicas y señales endotérmicas de degradación obtenidas por DTA del PET sin degradar y degradado.

mayores de 700 °C es también formado. Se ha reportado que el PET produce residuos no volátiles hasta en un 20 % durante el proceso de degradación térmica. Estos residuos consisten en redes o anillos aromáticos interconectados originados de los segmentos tereftalato (Holland y Hay 2002). En el caso del PET_{deg} mostrado en el termograma de la Figura 3 es evidente que la gran cantidad de grupos tereftalato provenientes de la hidrólisis alcalina genera la formación de una mayor número de anillos aromáticos interconectados no volátiles (componente residual >40%)

Las transiciones térmicas y el proceso endotérmico de degradación se presentan en la Fig. 4. El PET reciclado muestra una pequeña transición

en 83 °C que corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) y es cercana a la reportada en algunos trabajos sobre PET reciclado (Pluta y col., 2001; Hadjizadeh y col., 2011). A 250 °C se observa la transición endotérmica correspondiente a la temperatura de fusión (T_m). Dado que el PET es un polímero semicristalino con una estructura cristalina definida, el pico que muestra el calor necesario para desordenar las cadenas macromoleculares está claramente definido. El termograma también muestra en el intervalo de temperatura entre 350 y 550 °C el proceso endotérmico de la degradación de las cadenas macromoleculares. Por su parte, el PET_{deg} muestra el pico correspondiente a la T_m a 252 °C, aunque con una $\Delta H_{fusión}$ mucho menor que la del PET reciclado, esto es consistente con el reducido número de cadenas macromoleculares que quedan después de la degradación y que funden a esta temperatura. En la zona de temperaturas de degradación (después de 350 °C), el PET_{deg} muestra una señal mejor definida que la endoterma del PET reciclado. Aparentemente, la polidispersidad de las cadenas en el PET reciclado provoca diferentes flujos de calor de descomposición. El producto de degradación de PET, preferentemente ácido tereftálico genera sublimación en un proceso endotérmico bien definido. Aunado a esto, las cadenas macromoleculares residuales después de la degradación química se degradan en el mismo intervalo. Dos señales endotérmicas adicionales son observadas en el PET_{deg}, la primera a ~ 140 °C relacionada con la degradación de las moléculas pequeñas, y la segunda transición a 610 °C muy definida y con alto calor de descomposición (ΔH_{desc}) necesario para degradación a los dímeros del ácido (ver también Fig. 3).

3.3 Películas almidón/PET_{deg}

La Fig. 5 muestra los espectros por FTIR de las combinaciones Almidón/PET_{deg} a diferentes relaciones. Las bandas en el espectro de almidón denotado como A son similares a la reportadas por Fang y col. (2002). Es notorio que los espectros de las películas aún con un alto contenido de PET_{deg} (relación 1:0.75) son similares al espectro del almidón, no se muestra evidencia de nuevos picos, lo cual indica la ausencia de interacciones químicas fuertes (enlaces covalentes). Sin embargo, un comportamiento distinto de degradación de las películas A/PET_{deg} con respecto a los componentes que las forman es evidente en las curvas de pérdida de peso de la Fig. 6.

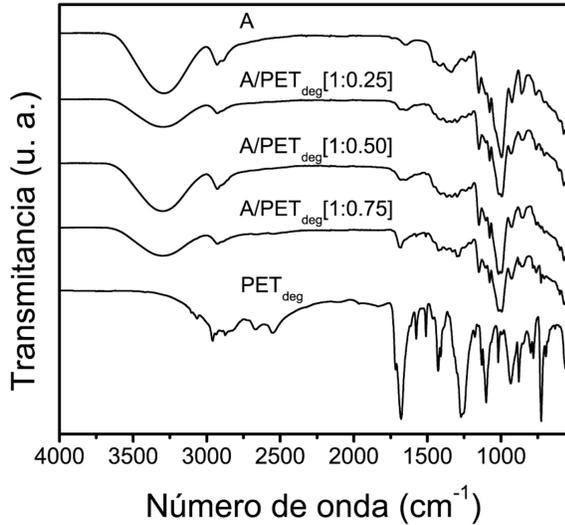


Fig. 5. Espectros por FTIR de almidón (A), del PET degradado (PET_{deg}) y de las películas (A/PET_{deg}) a las relaciones indicadas.

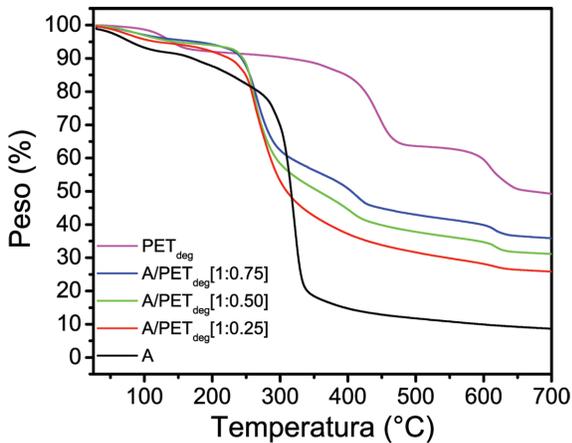


Fig. 6. Curvas de pérdida de peso de: almidón, PET_{deg} y películas A/PET_{deg} .

Las películas A/PET_{deg} comienzan a degradarse a una menor temperatura que el propio almidón. Estos resultados son contrarios a lo reportado por Girija y col. (2005), quienes mostraron que en mezclas de PET sin degradar con almidón de tapioca, los componentes PET y almidón no sufrieron cambios en su comportamiento térmico. También, es notable que la pérdida de peso de las películas a bajas temperaturas (menores a 250 °C) sea menor que la del almidón (< 10%) y aparentemente estable en ese intervalo de temperaturas. Además, la estabilidad térmica se incrementa a mayor contenido de PET_{deg} . Esto último es esperado, dado que el PET_{deg} requiere

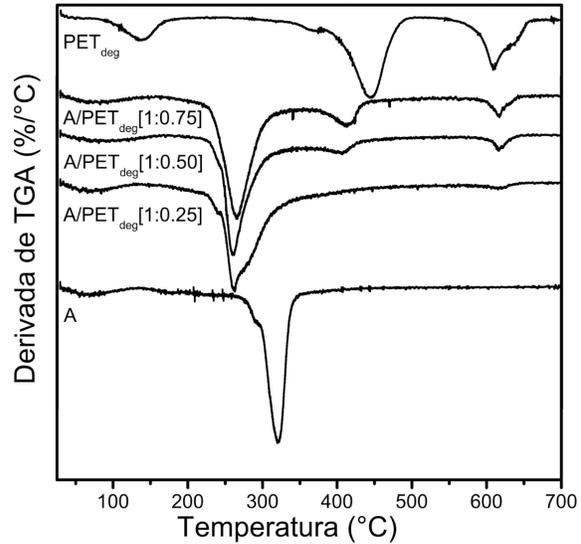


Fig. 7. Derivadas obtenidas de las curvas de pérdida de peso de: almidón, PET_{deg} y películas A/PET_{deg} .

mayor temperatura para degradarse. La Fig. 7 muestra las derivadas correspondientes a las curvas de pérdida de peso. Mientras que el almidón tiene solo una T_{deg} promedio de 320 °C y el PET_{deg} muestra tres temperaturas de degradación a 140 °C, 445 °C y 610 °C (ver gráfico insertado en Fig. 3) las películas A/PET_{deg} muestran una primera T_{deg} a aproximadamente 260 °C, 60 °C por debajo de la T_{deg} del almidón y 120 °C por encima de la primera T_{deg} del PET_{deg} . Además, las películas A/PET_{deg} de 1:0.50 y 1:0.75 también presentan una segunda T_{deg} a 407 y a 413 °C respectivamente. Estos resultados están 38 y 32 °C por debajo de la segunda T_{deg} del PET_{deg} . La película con el menor contenido de PET_{deg} (relación 1:0.25) no muestra esta segunda T_{deg} . Un comportamiento similar ocurre con la tercera T_{deg} denotada aproximadamente a 616 °C. En este caso 6 °C por encima de la última T_{deg} del PET_{deg} .

Los resultados del comportamiento térmico (Figs. 6 y 7) indican que el ácido tereftálico, el cual es el producto principal de degradación del PET actúa como un catalizador durante el tratamiento térmico del almidón, comportamiento similar al mostrado por algunos autores sobre hidrólisis catalizada por ácidos en almidón durante procesos de extrusión (Hasjim y Jane, 2009; Moad, 2011). Esto indica que las cadenas de almidón son afectadas por las moléculas del ácido tereftálico causando la formación de cadenas de almidón más cortas y con menor resistencia a la temperatura. Este efecto de interacción y/o rompimiento de las cadenas de almidón posiblemente

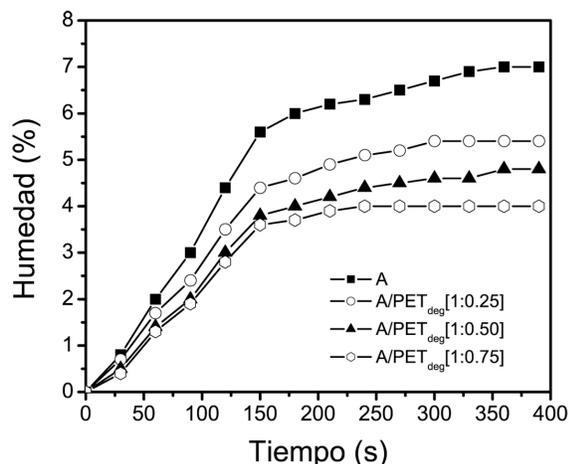


Fig. 8. Contenido de humedad de: almidón, PET_{deg} y películas A/PET_{deg}.

ocurre a través de los grupos hidroxilo externos de la estructura glucosídica y en la zona amorfa o en los puntos de ramificación de las cadenas de amilopectina, dado que es la zona más susceptible al rompimiento. Al incrementar la temperatura, posibles entrecruzamiento en las cadenas macromoleculares del almidón son generados y como consecuencia la temperatura necesaria para degradar estas estructuras es mayor, aunado al efecto de los dímeros de ácido y de la interconexión de anillos aromáticos antes mencionado.

La Fig. 8 muestra los resultados de las pruebas de absorción de agua de las películas A/PET_{deg} en comparación con el almidón (A). Es sabido que el almidón es altamente hidrofílico debido a los grupos hidroxilo presentes en su estructura, los cuales son propensos a formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, como consecuencia se ha tenido la necesidad de disminuir su capacidad hidrofílica para generar mayores capacidades de uso. Los resultados en la Fig. 8 muestran que el carácter hidrofílico de las películas disminuye con la agregación del PET_{deg} ya que la absorción de agua disminuye. Esto se debe, por una parte a la presencia del componente con mayor capacidad de barrera al agua (PET_{deg}) y por otra parte a la disminución de grupos hidroxilo en la estructura del almidón, los cuales están interaccionando con las moléculas polares del PET_{deg}.

Conclusiones

Productos de la degradación de PET reciclado fueron combinados con almidón de plátano para formar

películas A/PET_{deg}. Los estudios por difracción de rayos-X, espectroscopía infrarroja y TGA mostraron preferentemente la presencia de ácido tereftálico y dímeros de ácido tereftálico formados a través de puentes de hidrógeno durante el proceso de degradación del PET.

Las películas A/PET_{deg} mostraron una disminución en la estabilidad térmica con respecto a los componentes puros, indicando un posible efecto catalizador del ácido tereftálico sobre la degradación térmica de las cadenas del almidón.

El carácter hidrofílico de las películas disminuyó en función del contenido de PET_{deg}.

Referencias

- Aparicio-Saguilán, A., Valera-Zaragoza, M., Perucini-Avenidaño, M., Páramo-Calderón, D.E., Aguirre-Cruz, A., Ramírez-Hernández, A. y Bello-Pérez, L.A. (2014). Lintnerization of banana starch isolated from underutilized variety: morphological, thermal, functional properties and digestibility. *CyTA - Journal of Food* 13, 3-9.
- Awaja, F. y Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal* 41, 1453-1477.
- Bello-Pérez, L.A., Agama-Acevedo, E., Sáyago-Ayerdi, S.G., Moreno-Damian, E. y Figueroa J.D.C. (2000). Some structural, physicochemical and functional studies of banana starches isolated from two varieties growing in Guerrero, México. *Starch/Starke* 52, 68-73.
- De Lima, S.M, Lima, M.A.G.A., Medeiros, Y.B. de A. y Vinhas, G.M. (2008). Polyethylene/amphiprotic blends as alternative for decreasing plastics residues in the environment. *Polymer Bulletin* 60, 301-311.
- Dimitrova, T.L., La Mantia, F.P., Pilati, F., Toselli, M., Valenza, A. y Visco, A. (2000). On the compatibilization of PET/HDPE blends through a new class of copolyesters. *Polymer* 41, 4817-4824.
- Djebara, M., Stoquert, J.P., Abdesselam, M., Muller, D y Chami, A.C. (2012). FTIR analysis of polyethylene terephthalate irradiated by MeV He⁺. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 274, 70-77.

- Fang, J.M., Fowler, P.A., Tomkinson, J. y Hill, C.A.S. (2002). The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate Polymers* 47, 245-252.
- Flores-Gorosquera, E., García-Suarez, F.J., Flores-Huicochea, E., Nuñez-Santiago, M.C., González-Soto, R.A. y Bello-Pérez, L.A. (2004). Rendimiento del proceso de extracción de almidón a partir de frutos de plátano (*Musa paradisiaca*). Estudio en planta piloto. *Acta Científica Venezolana* 55, 86-90.
- Girija, B.G., Sailaja, R.R.N. y Madras, G. (2005). Thermal degradation and mechanical properties of PET blends. *Polymer Degradation and Stability* 90, 147-153.
- Güclü, G., Yalcinyuva, T., Özgümüş, S. y Orbay, M. (2003). Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* 404, 193-205.
- Hadac, J., Slobodian, P. y Saha, P. (2007). Volume relaxation in amorphous and semicrystalline PET. *Journal of Materials Science* 42, 3724-3731.
- Hadjizadeh, A., Ajji, A. y Bureau, M.N. (2011). Nano/micro electron-spun polyethylene terephthalate fibrous mat preparation and characterization. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 4, 340-351.
- Hasjim, J. y Jane J-L. (2009). Production of resistant starch by extrusion cooking of acid-modified normal-maize starch. *Journal of Food Science* 74, C556-62.
- Holland, B.J. y Hay, J.N. (2002). The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer* 43, 1835-1847.
- Hosseini, S.S., Taheri, S., Zadhoush, A. y Mehrabani-Zeinabad, A. (2007). Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science* 103, 2304-2309.
- Kao, C.Y., Wan, B.Z. y Cheng, W.H. (1998). Kinetics of hydrolytic depolymerization of melt poly(ethylene terephthalate). *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37, 1228-1234.
- Kenny, S.T., Nikodinovic, J.R., Kaminsky, W., Woods, T., Babu, R.P., Keely, C.M. y O'Connor, K.E. (2008). Up-cycling of PET (polyethylene terephthalate) to the biodegradable plastic PHA (polihidroxyalkanoato). *Environmental Science and Technology* 42, 7696-7701.
- Marin, D.H., Romero, R.A., Guzman, M. y Sutton, T.B. (2003). Black Sigatoka: An increasing threat to banana cultivation. *Plant Disease* 87, 208-222.
- Moad, G. (2011). Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science* 36, 218-237.
- Núñez-Santiago, M.C., Bello-Pérez, L.A. y Tecante, A. (2004). Swelling-solubility characteristics, granule size distribution and rheological behavior of banana (*Musa paradisiaca*) starch. *Carbohydrate Polymers* 56, 65-75.
- Paszun, D. y Szychaj, T. (1997). Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, 1373-1383.
- Peng, X., Ding, E. y Xue, F. (2012). In situ synthesis of TiO₂/polyethylene terephthalate hybrid nanocomposites at low temperature. *Applied Surface Science* 258, 6564-6570.
- Pluta, M., Bartczak, Z., Pawlak, A., Galeski, A. y Pracella, M. (2001). Phase structure and viscoelastic properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates. *Journal of Applied Polymer Science* 82, 1423-1436.
- Raj, B., Sankar, U.K. y Siddaramaiah. (2004). Low density polyethylene/starch blend films for food packaging applications. *Advances in Polymer Technology* 23, 32-45.
- Ramírez, A., Navarro, L.G. y Conde, J.A. (2010). Degradación química del poli(etileno tereftalato). *Revista Colombiana de Química* 39, 321-331.
- Ratanakamnuan, U. y Aht-Ong, D. (2006). Photobiodegradation of Low-Density Polyethylene/Banana Starch Films. *Journal of Applied Polymer Science* 100, 2725-2736.

- Rodriguez-Gonzalez, F.J., Ramsay, B.A. y Favis, B.D. (2003). High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer* 44, 1517-1526.
- Rosa, D.S., Guedes, C.G. y Carvalho, C.L. (2007). Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends. *Journal of Materials Science* 42, 551-557.
- Ruvolo-Filho, A. y Curti, P.S. (2006). Chemical kinetic model and thermodynamic compensation effect of alkaline hydrolysis of waste poly(ethylene terephthalate) in nonaqueous ethylene glycol solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 7985-7996.
- Sammon, C., Yarwood, J. y Everall, N. (2000). An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films. *Polymer Degradation and Stability* 67, 149-158.
- Santos, P. y Pezzin, S.H. (2003). Mechanical properties of polypropylene reinforced with recycled-PET fibres. *Journal of Materials Processing Technology* 143-144, 517-520.
- Shields, R.J., Bhattacharyya, D. y Fakirov, S. (2008). Oxygen permeability analysis of microfibril reinforced composites from PE/PET blends. *Composites:Part A* 39, 940-949.
- Shujun, W., Jiugao, Y. y Jinglin, Y. (2005). Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability* 87, 395-401.
- Sledz, M., Janczak, J. y Kubiak, R. (2001). New crystalline modification of terephthalic acid. *Journal of Molecular Structure* 595, 77-82.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Hoboken.
- Tang, X. y Alavi, S. (2011). Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers* 85, 7-16.
- Tao, Y. y Mai, K. (2007). Non-isothermal crystallization and melting behavior of compatibilized polypropylene/recycled poly(ethylene terephthalate) blends. *European Polymer Journal* 43, 3538-3549.
- Téllez, C.A., Hollauer, E., Mondragón, M.A. y Castaño, V.M. (2001). Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and ab initio calculations of terephthalic acid and related compounds. *Spectrochimica Acta Part A* 57, 993-1007.
- Vargas-Torres, A., Zamudio-Flores, P.B., Salgado-Delgado, R. y Bello-Pérez, L.A. (2008). Biodegradation of Low-Density Polyethylene-Banana Starch Films. *Journal of Applied Polymer Science* 110, 3464-3472.
- Vieira, C.B., Regina, E.A., Cardoso, D.O., Rodriguez, A.M.C. y Meller, L.H.D. (2013). Green banana (*Musa cavendishii*) flour obtained in spouted bed ? effect of drying on physico-chemical, functional and morphological characteristics of the starch. *Industrial Crops and Products* 41, 241-249.
- Yoshioka, T., Motoki, T. y Okuwaki, A. (2001). Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) powder in sulfuric acid by a modified shrinking-core model. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, 75-79.
- Zhang, P., Whistler, R.L., BeMiller, J.N. y Hamaker B.R. (2005). Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility-a review. *Carbohydrate Polymers* 59, 443-458.