

Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca

Gladys Ruiz Avilés¹

Recepción: 10 de febrero de 2006 — Aceptación: 02 de junio de 2006

Se aceptan comentarios y/o discusiones al artículo

Resumen

En esta investigación se obtiene un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca al procesar mezclas de almidón modificado con glicerina y agua como plastificantes, utilizando un molino abierto y una extrusora de monohusillo. Las variables a controlar durante la extrusión son: perfil de temperatura, torque, y velocidad de rotación del husillo. Se evalúan características mecánicas y fisicoquímicas mediante ensayos de tensión, análisis térmicos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) y morfología.

Palabras claves: polímeros biodegradables, almidón de yuca, caracterización de polímeros, extrusión.

Abstract

This study focuses on the preparation of tapioca starch biodegradable polymer, processed by blends of starch modified with glycerine and water as plasticizers, by using roll mill and a single-screw extruder in the process. During extrusion, there is a series of variables to control namely: the barrel temperature profile, screw torque and screw rotation speed. Tensile test, Differential Scanning Calorimetric (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transformer Infrared Spectroscopy (FTIR) and morphology were used in the process.

¹ M. Sc. en Ingeniería de Procesamiento de Polímeros, gr Ruiz@eafit.edu.co, profesora titular, Universidad EAFIT.

Key words: biodegradable polymers, tapioca starch, polymer characterization, extrusion.

1 Introducción

Los polímeros sintéticos fueron inventados hace aproximadamente 60 años y desde entonces se han hecho numerosos progresos en el campo de sus aplicaciones. Una de sus características es su durabilidad lo cual constituye una desventaja debido a su persistencia en el medio durante muchos años, ocupando espacio en los rellenos sanitarios y causando daño al ambiente por la emisión de gases si se les incinera sin los cuidados necesarios. Por lo anterior, se han hecho grandes esfuerzos por desarrollar polímeros biodegradables con el fin de ofrecer otras alternativas a los polímeros convencionales en aplicaciones tales como empaques para alimentos y bolsas para basura [1].

La mayoría de los polímeros sintéticos se producen a partir de compuestos petroquímicos y sus desperdicios permanecen en el medio ambiente produciendo un alto grado de contaminación y potenciales daños en la vida silvestre. El reciclaje de los plásticos convencionales es una forma de reducir el problema pero muchos empaques plásticos no pueden reciclarse fácilmente debido a que están contaminados con alimentos y tintas, así que es necesario limpiarlos previamente lo cual resulta costoso.

Los desperdicios plásticos representan entre el 20 y el 40 % en volumen de los desechos sólidos municipales, en los países industrializados. El sector de empaque está muy interesado en encontrar disponibilidad en el mercado de empaque biodegradable, de bajo costo, debido a que la mayor demanda de plásticos procesados está en este sector siendo el mayor consumidor final el empaque de alimentos, seguido por la industria farmacéutica y de cosméticos.

La ASTM D-5488-944 define la biodegradabilidad como la capacidad de un material de descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua y componentes orgánicos, o biomasa, en el cual el mecanismo predominante es la acción enzimática de microorganismos, y puede medirse por ensayos estándares en un período específico de tiempo reflejado en condiciones disponibles de almacenamiento [2]. El ciclo de un polímero biodegradable es el siguiente:

La tierra produce plantas como el maíz, papa o yuca, entre otros, que contienen almidón. Éste puede servir como base para producir un polímero biodegradable con el cual se pueden fabricar bolsas para recolectar desperdicios orgánicos, éstos se almacenan junto con la bolsa bioplástica y al descomponerse produce abono orgánico que sirve como fertilizante de los suelos que nuevamente producirán las plantas que contienen almidón [3]. El uso de los polímeros biodegradables tales como el almidón puede ser una solución interesante debido a su bajo costo, abundancia, y fácil biodegradabilidad [4].

En Colombia aún no se tiene una cultura bien establecida de reciclaje y ya se están presentando problemas con los rellenos sanitarios los cuales podrían reducirse con la obtención de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca que es un recurso renovable bastante abundante en nuestro medio y de bajo costo.

En esta investigación se obtiene un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca y se determinan algunas de sus características mecánicas y fisicoquímicas.

2 Marco teórico

2.1 Propiedades estructurales del almidón natural

Los granos de almidón están formados por macromoléculas organizadas en capas. Dos estructuras poliméricas diferentes componen los almidones: la amilosa y la amilopectina. Cerca del 20 % de la mayoría de los almidones es amilosa y el 80 % amilopectina. Las moléculas de amilosa, situadas en las capas interiores, están compuestas de aproximadamente 200 a 20.000 moléculas de glucosa unidas por enlaces glicosídicos α -1,4 (figura 1) en cadenas no ramificadas o enrolladas en forma de hélice. Muchas moléculas de amilosa tienen algunas ramificaciones α -D-(1,6), aproximadamente entre 0,3 a 0,5 % del total de los enlaces. Éstas generalmente, no son ni muy largas ni muy cortas y están separadas por grandes distancias permitiendo a las moléculas actuar, esencialmente como un polímero lineal, formando películas y fibras fuertes, y retrogradando² fácilmente. Como consecuencia de la formación de cadenas

²Recristalizando

en forma de hélice las fibras y películas de amilosa son más elásticas que las de celulosa. La amilosa es soluble en agua caliente lo cual se debe a la formación de una suspensión coloidal. Dos almidones de maíz de alta amilosa comerciales tienen cerca de 50 y 70 % cada uno.

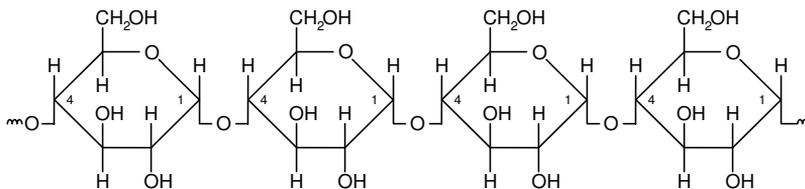


Figura 1: Segmentos de una molécula de amilosa [5]

La estructura de la amilopectina, situada en las capas exteriores, es diferente a la de la amilosa. Las moléculas de la amilopectina contienen enlaces glicosídicos α -1,4 y α -1,6, como se observa en la figura (2). Los enlaces glicosídicos unen las moléculas de glucosa en la cadena principal de amilopectina. Con frecuencia se encuentran ramificaciones de la cadena principal, las cuales se deben a los enlaces glicosídicos α -1,6 con otras moléculas de glucosa. Los puntos de enlace de las ramificaciones constituyen entre el 4 y 5 % del total de los enlaces [6]. Las moléculas de amilopectina son significativamente más grandes que las moléculas de amilosa; algunas contienen entre 10.000 y 20'000.000 unidades de glucosa [7]. El peso molecular de la amilosa está entre 0,1 y un millón de g/mol. Y el de la amilopectina está entre (10.000 a 1.000 millones) g/mol [5].

Una de las propiedades más importantes del almidón natural es su semicristalinidad donde la amilopectina es el componente dominante para la cristalización en la mayoría de los almidones. La parte amorfa está formada por regiones ramificadas de amilopectina y amilosa.

Las propiedades comercialmente significativas del almidón, tales como su resistencia mecánica y flexibilidad, dependen de la resistencia y carácter de la región cristalina, la cual depende de la relación de amilosa y amilopectina y por lo tanto del tipo de planta, de la distribución del peso molecular, del grado de ramificación y del proceso de conformación de cada componente del polímero [8].

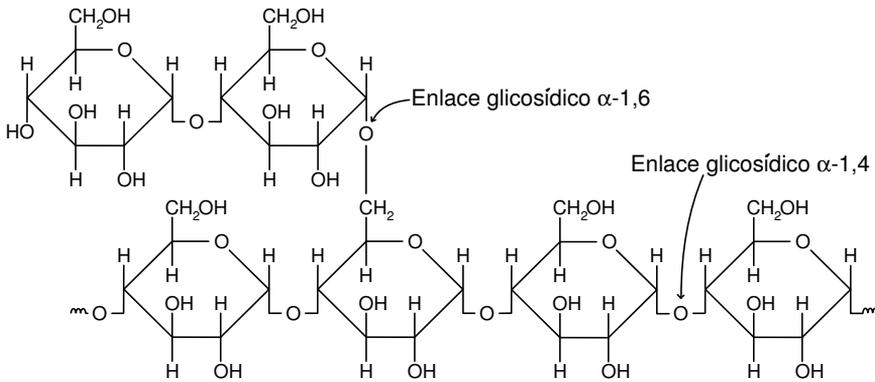


Figura 2: Segmento de una molécula de amilopectina [5]

2.2 Gelatinización

Se define como la pérdida de cristalinidad de los granos de almidón en presencia de calor y altas cantidades de agua con muy poca o ninguna despolimerización. Los granos de almidón son insolubles en agua y en solventes orgánicos. En suspensión acuosa los granos se hinchan por la acción del calor, tienden a perder las propiedades que le confiere su estructura semicristalina y a una temperatura crítica forman un gel [8].

Durante la gelatinización el agua penetra inicialmente en las regiones amorfas iniciando el hinchamiento, lo cual se aprecia por la disminución en la birrefringencia. Luego el agua desaloja las cadenas de almidón desde la superficie de los cristales a medida que la temperatura aumenta; 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 fragmentada casi completamente obteniéndose un sol-gel. La principal diferencia entre la preparación de geles, comidas, películas o materiales procesados de almidón termoplástico (TPS) es la cantidad de agua o plastificante durante la gelatinización o fusión de los gránulos de almidón. Para la obtención del almidón termoplástico, el almidón se funde con la ayuda de una cantidad relativamente baja de agua durante el proceso de extrusión, moldeo por presión o moldeo por inyección, donde la cantidad de agua está por debajo del 20 % en la mayoría de los

casos. Parte del agua generalmente se reemplaza por pequeñas cantidades de glicerina. Las diferencias en el contenido de agua y glicerina y las condiciones de procesamiento tales como: la velocidad de cizalladura y temperatura producen diferencias en la formación de la red de almidón y en la morfología del material producido [9].

2.3 Desestructuración

El proceso de desestructuración del almidón natural es la transformación de los granos de almidón semicristalino en una matriz homogénea de polímero amorfo y en el rompimiento de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de almidón, de un lado y la despolimerización parcial de las moléculas del otro. Los factores fisicoquímicos que participan en el proceso son: temperatura, esfuerzo cortante, velocidad de cizalladura, tiempo de residencia, contenido de agua, y cantidad total de energía aplicada. La amilopectina se despolimeriza inicialmente y luego la amilosa, con la aplicación de mayor energía.

La desestructuración también puede ocurrir cuando se aplica calor. El aumento de temperatura incrementa la solubilidad del almidón en agua produciéndose una despolimerización significativa alrededor de los 150°C, sin embargo, solamente por encima de 190°C puede confirmarse el incremento de la solubilidad. Cuando se aumenta el contenido de humedad de la mezcla disminuye el grado de desestructuración [8].

Durante el proceso de extrusión la cizalladura produce como resultado la fragmentación de los gránulos de almidón, la cual se evidencia por la parcial o completa destrucción de la estructura cristalina de éste, cuando se observa utilizando difracción de rayos X; adicionalmente disminuye la viscosidad o aumenta la solubilidad del almidón en solución después de la extrusión, debido a la polimerización en cadenas moleculares dispuestas en forma desordenada, la cual ha sido evidenciada por la variación en los valores del índice (n) de la ley de potencias durante las mediciones reológicas realizadas durante la extrusión [10].

3 Obtención del polímero biodegradable a partir del almidón de yuca

3.1 Materiales

Se utiliza un almidón de yuca modificado, micropulverizado, marca Expandex, referencia 160901, suministrado por Industrias Del Maíz S.A., con 33 % de amilosa y 67 % de amilopectina. La glicerina, utilizada como plastificante, es grado comercial (USP) con 96 % de pureza en volumen/volumen. El agua, otro plastificante, es del acueducto de la ciudad de Medellín. El ácido esteárico, utilizado como lubricante externo, es del 95 % de pureza.

3.2 Metodología

Para la obtención del polímero biodegradable se preparan cuatro mezclas, cuyas composiciones se observan en la tabla (1), según el procedimiento dado por [11], utilizando una mezcladora electromecánica, marca Controls, modelo B 75/Z, con aspas, gancho para agitación circular y velocidad de rotación planetaria. La desestructuración del almidón se inicia en un molino abierto y luego se continúa en una extrusora de monohusillo. Se pesan muestras de 500 g, que se alimentan a un molino abierto, donde se obtienen bandas (láminas) que se parten en cintas de 15 mm de ancho y luego en pequeños trozos, se secan a una temperatura de 100°C durante 12 horas y se alimentan en una extrusora con un diámetro de 30 mm y una relación L/D de 25 para obtener el polímero biodegradable en forma de gránulos. Luego estos gránulos se alimentan a una extrusora de un reómetro de torque, con un diámetro de 25 mm y una L/D de 25, para obtener películas.

Tabla 1: Composición de las mezclas preparadas

Mezcla	72A12G16A	70A18G12A	67A24G9	65A35G
Almidón(%)	72	70	67	65
Glicerina(%)	12	18	24	35
Agua(%)	16	12	9	0

4 Caracterización del polímero biodegradable

Se realiza un ensayo de tracción a cada una de las mezclas preparadas utilizando una máquina universal de ensayos, de acuerdo a la norma NTC 444. Luego se hace un DSC utilizando un calorímetro de la T.A. Instruments modelo 2910, siguiendo el método para la determinación de transiciones de primero y segundo orden basado en las normas ASTM 3417-99 3418-99. Las muestras se colocan en cápsulas de aluminio herméticamente selladas, con 10 mg de material en cada una, el borrado térmico se hace calentando entre 25 y 200°C, en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de 20°C/min. Luego se hace un enfriamiento entre 200 y -40°C, a una velocidad de 20°C/min. Después se hace un calentamiento entre -40 y 200°C, a 10°C/min, para determinar la temperatura de transición vítrea. El TGA se realiza de acuerdo con la norma ASTM E1131-98. Cada muestra se calienta a una velocidad de 50°C/min, en una atmósfera de nitrógeno entre 50 y 550°C y en una de oxígeno entre 550 y 900°C. El análisis por infrarrojo se realiza utilizando un espectrofotómetro infrarrojo, con un detector DTGS, una resolución de 4 cm⁻¹ y la técnica de transmisión para el almidón y las mezclas: 70A18G12A, 67A24G9, 65A35G y un detector foto acústico con una resolución de 8 cm⁻¹, para la mezcla 72A12G16A. La morfología de las láminas procesadas se determina mediante un análisis de dispersión, siguiendo los lineamientos de la norma ISO 18553. Cada muestra se corta con un microtomo en seis trozos de 35 μm de espesor. Se toman cinco fotografías con luz transmitida a 100 aumentos y una a 50, con el fin de tener una visión global del fenómeno de dispersión.

5 Resultados y discusión

5.1 Parámetros de procesamiento para la obtención del polímero biodegradable

En la tabla (2), se observan los resultados obtenidos después de realizar ensayos en el molino abierto donde se obtuvieron los mejores desempeños. A 120°C el material se endurece y la mezcla no hace banda, es decir, no se deja laminar. La temperatura óptima encontrada es de 50°C; con tiempos menores de 6,5 minutos, no se tiene una buena mezcla. Los espesores de banda con los

cuales se obtiene una mezcla homogénea están entre 0,5 y 1,0 mm. El ácido esteárico debe adicionarse en cantidades hasta de 1,0 %, para que actúe como lubricante externo y evitar que la mezcla se adhiera a los rodillos. Inicialmente se produce una gelatinización o pérdida de la semicristalinidad de los gránulos de almidón, debido al incremento de la temperatura porque el agua penetra en las cadenas de éste, desde la superficie de los cristales, produciendo un hinchamiento, un desdoblamiento de las dobles hélices y una fragmentación de la estructura granular [10]. Luego se inicia la desestructuración del almidón al aplicar energía termomecánica en el molino abierto debido a las fuerzas de cizalladura producidas por sus rodillos sobre la mezcla y a la acción de la temperatura. A medida que se incrementa el tiempo de mezclado, la glicerina y el agua actúan como plastificantes.

Tabla 2: Muestras ensayadas en molino abierto a diferentes temperaturas, tiempos y concentraciones de ácido esteárico

Muestra	Ácido esteárico (g)	Temp. de ensayo (°C)	Tiempo (min.)	Observaciones
1	0	120	3,5	El material no hace banda, se endurece debido a la elevada temperatura.
2	3,3	80	5,0	Dificultad para hacer banda, el material se adhiere a las masas.
3	4,5	70	5,0	El material hace banda pero aún se adhiere un poco a las masas.
4	5,0	50	6,5	Se obtiene un producto uniforme.

Las mezclas con mayores contenidos de estos aditivos son más fáciles de procesar y producen bandas de mayor flexibilidad, debido a que son sustancias de bajo peso molecular que aumentan la distancia entre las cadenas moleculares, favoreciendo su deslizamiento. Éstas son de color blanco lo cual corrobora que la desestructuración apenas se inicia y la estructura de las mezclas aún es semicristalina.

Las bandas obtenidas del molino abierto se alimentan a una extrusora de monohusillo donde, por ensayo y error, se determinan los parámetros de procesamiento del polímero obtenido. En las tablas (3) y (4) se puede apreciar que a medida que disminuye el contenido de almidón y aumenta el contenido de glicerina, se requiere un perfil de temperatura mayor, esto puede deberse a que durante el almacenamiento ocurre una recristalización de no equilibrio, la cual depende de la menor cantidad de almidón y diferente contenido de humedad; en estas condiciones el almidón puede ser retrogradado.

Tabla 3: Parámetros de proceso para los gránulos obtenidos por extrusión

Mezcla	r.p.m.	Perfil de temp. (°C)			
72A12G16A	45	90	115	125	130
70A18G12A	65	70	120	105	120
67A24G9A	65	120	158	153	160
65A35G	92	118	156	149	160

Tabla 4: Parámetros de proceso para las películas obtenidas en extrusora del reómetro de torque

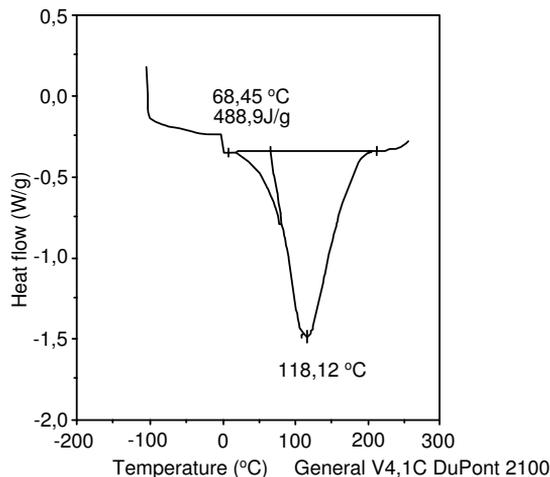
Mezcla	r.p.m.	Perfil de temp. (°C)		
		Z1	Z2	Z3
72A12G16A	60	120	130	150
70A18G12A	60	160	180	200
67A24G9A	60	130	150	160
65A35G	60	130	150	160

Además se pueden utilizar velocidades de rotación del husillo mayores y el producto obtenido es más flexible, debido a la mayor cantidad de plastificante, cuyas moléculas disminuyen la fuerza entre los puentes de hidrógeno, que unen las cadenas moleculares de almidón. La energía termomecánica aplicada en la extrusora es mayor que la producida en el molino abierto, por lo tanto, la desestructuración producida también lo es, ésta ocurre debido a la transformación de los granos de almidón semicristalino en una matriz de polímero amorfo. Tanto la energía térmica como las fuerzas de cizalladura contribuyen a la destrucción de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de almidón

Tabla 5: Torque de carga y torque total a los cinco minutos de proceso

Mezcla	Torque de carga (N·m)	Torque total a los cinco minutos (N·m/min)
70A18G12A	76,7	466,7
67A24G9A	58,9	291,8
65A35G	51,0	234,2

y a su despolimerización parcial, esto se aprecia en que los productos obtenidos son más traslúcidos y se corrobora en los DSC de las figuras (3) a (7) donde se observa para el almidón puro, un pico de fusión, el cual desaparece en las mezclas sometidas al proceso de extrusión. En la tabla (5) se observan los resultados obtenidos para el torque de carga y torque total, a los cinco minutos de proceso, para las películas fabricadas en la extrusora del reómetro de torque. Se puede concluir que cuando aumenta el contenido de almidón y disminuye el contenido de glicerina, la mezcla se hace más viscosa, debido a que la distancia entre las macromoléculas es menor y el material opone mayor resistencia a fluir, produciéndose un incremento en el torque de carga. Además, el torque total aumenta, lo cual sugiere que hay un mayor consumo de energía durante el proceso.

**Figura 3:** DSC del almidón de yuca

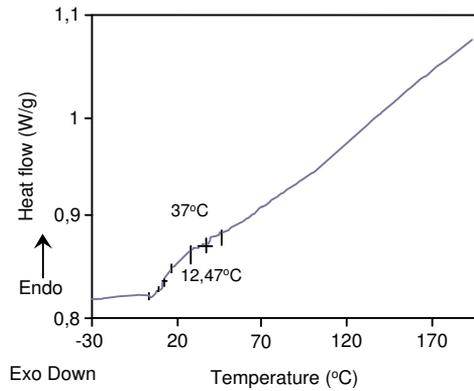


Figura 4: DSC de la mezcla 72A12G16A

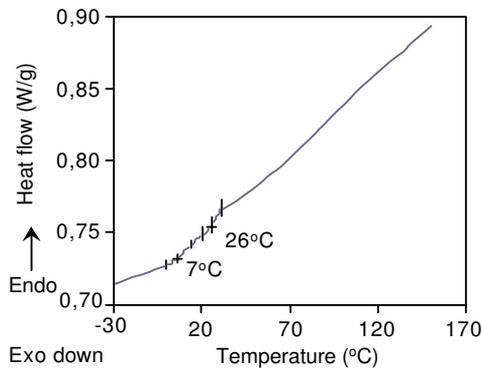


Figura 5: DSC de la mezcla 70A18G12A

5.2 Propiedades mecánicas

En la tabla (6) se observan los resultados obtenidos de los ensayos de tensión realizados a las películas procesadas en la extrusora del reómetro de torque, de los cuales se deduce que cuando disminuye el contenido de almidón y aumenta el contenido de glicerina la resistencia a la tracción disminuye y la deformación en el punto de fractura aumenta, lo cual indica que el incremento

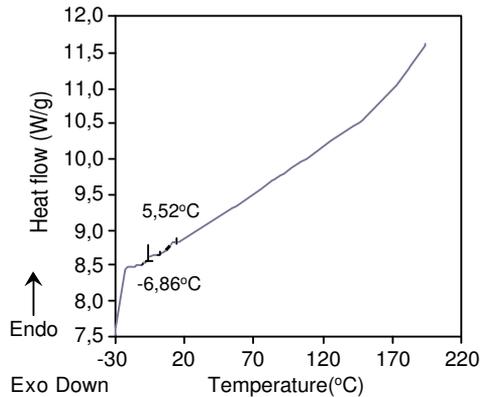


Figura 6: DSC de la mezcla 67A24G9A

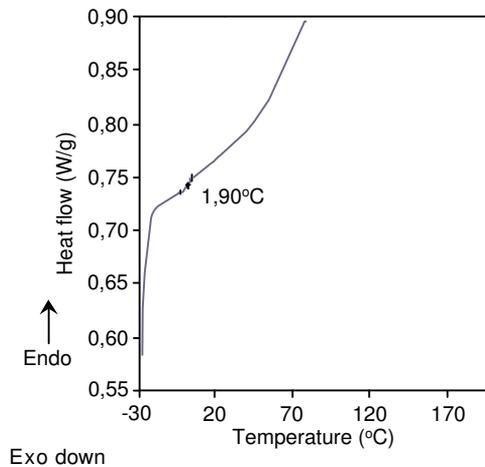


Figura 7: DSC de la mezcla 65A35G

en la cantidad de plastificante reduce las fuerzas intermoleculares, tales como los puentes de hidrógeno haciendo el material más flexible y menos resistente. El anterior comportamiento está en concordancia con las temperaturas de transición vítrea menores encontradas por DSC para las mezclas de mayor contenido de glicerina como se observa en la tabla (7).

Tabla 6: Resultados del ensayo de tensión con probetas obtenidas a partir de películas fabricadas en la extrusora del reómetro de torque

Mezcla	Esfuerzo máximo promedio (N/mm ²)	Deformación promedio en esf-máx (%)	Esfuerzo fractura promedio (N/mm ²)	Deformación promedio en fractura (%)
72A12G16A	18,47	4,23	11,53	11,52
70A18G12A	6,31	40,16	6,27	44,30
67A24G9A	1,47	71,06	1,43	81,00
65A35G	0,38	31,93	0,23	68,88

Tabla 7: Temperaturas de transición vítrea

	Temperatura de transición vítrea °C
72A12G16A	12,47 – 37
70A18G12A	7,00 – 26
67A24G9A	5,2 – 6,86
65A35G	1,90

De las mezclas anteriores la de mejor comportamiento mecánico es la 70A18G12A, porque aunque tiene menor resistencia a la tensión, que la mezcla con 72 % de almidón, su deformación en el punto de fractura es mayor. La mezcla 72A12G16A, aunque presenta la mayor resistencia a la tracción, es poco flexible porque su deformación en el punto de fractura es bastante baja. Las mezclas con menor contenido de almidón y mayor contenido de glicerina aunque presentan una deformación en el punto de fractura más alta, hasta 81 %, muestran una resistencia a la tracción muy baja.

5.3 Propiedades térmicas

En la figura (3) se muestra el DSC para el almidón de yuca, donde se observa un pico endotérmico que indica una temperatura de fusión de 118°C con un flujo de calor de 488,9 J/g, debido a cierto grado de cristalinidad que posee. Después de la desestructuración, este pico desaparece como se observa en los termogramas de las figuras (4) a (7).

La gráfica correspondiente a la mezcla 72A12G16A (figura 4) presenta, a $12,47^{\circ}\text{C}$, un pico endotérmico y otro a 37°C que indican las temperaturas de transición vítrea; luego la pendiente permanece casi constante hasta un poco más de 170°C , no se observa ningún pico correspondiente a la temperatura de fusión, lo cual indica, según [8], un alto grado de desestructuración. Para la mezcla 70A18G12A (figura 5) los picos endotérmicos se presentan a 7°C y a 26°C correspondientes a las temperaturas de transición vítrea. La mezcla 67A24G9A (figura 6) presenta dos picos endotérmicos, a $-6,86^{\circ}\text{C}$ y a $5,52^{\circ}\text{C}$. Luego la pendiente de la gráfica permanece casi constante hasta los 170°C aproximadamente, como en las mezclas anteriores. La presencia de dos picos endotérmicos en dichas mezclas se debe a una dispersión pobre de los gránulos de almidón en la glicerina como se observa en las figuras (8) a (10).

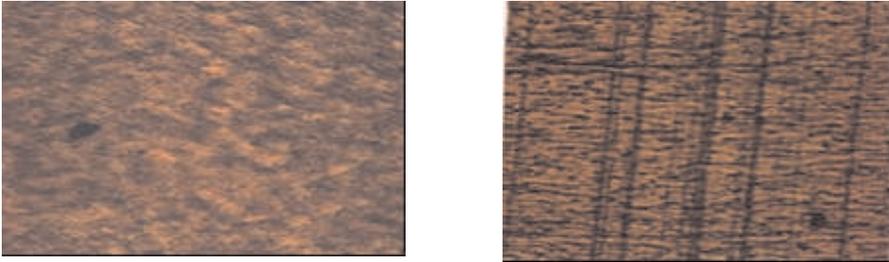


Figura 8: Morfología, visión global, de la mezcla 72A12G16A a 50 aumentos (foto 1) y a 100 aumentos (foto 2)

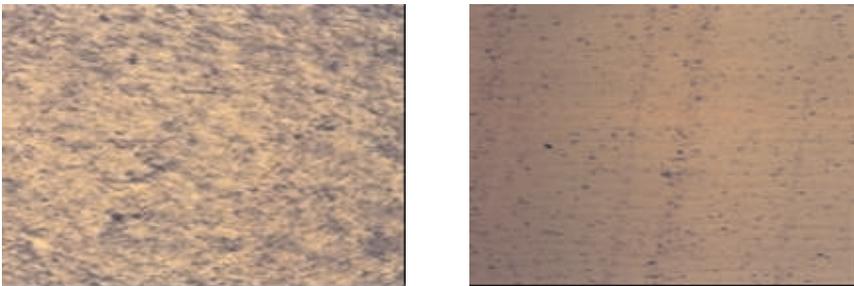


Figura 9: Morfología, visión global, de la mezcla 70A18G12A a 50 aumentos (foto 3) y a 100 aumentos (foto 4)

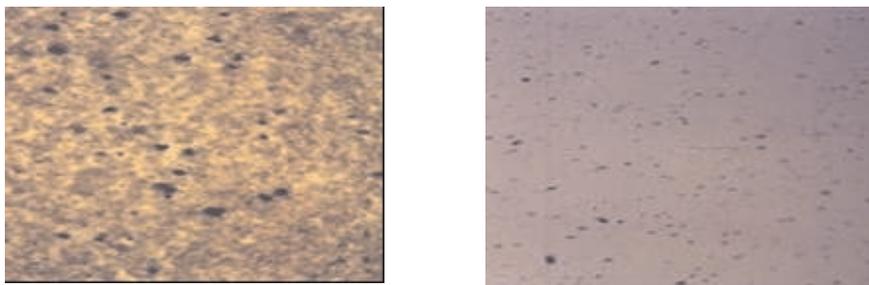


Figura 10: Morfología, visión global, de la mezcla 67A24G9A a 50 aumentos (foto 5) y a 100 aumentos (foto 6)

La mezcla 65A35G (figura 7) presenta sólo un pico endotérmico a $1,90^{\circ}\text{C}$ correspondiente a la temperatura de transición vítrea, lo cual indica la homogeneidad de la mezcla como se observa en la figura (11), luego la pendiente de la gráfica permanece casi constante de una forma similar a las mezclas anteriores.

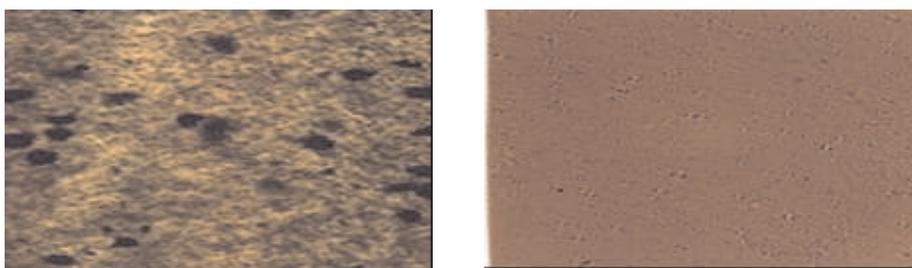


Figura 11: Morfología, visión global, de la mezcla 65A35G a 50 aumentos (foto 7) y a 100 aumentos (foto 8)

Los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos para el almidón y para cada una de las mezclas, se observan en los termogramas de las figuras (12) a (15). Estos muestran que el material polimérico se descompone en una proporción entre el 97 y 99% a una temperatura entre 276 y 299°C .

En el termograma (TGA) correspondiente al almidón puro (figura 12) se observa que por debajo de 57°C se eliminan compuestos de bajo peso molecular y a 100°C se evapora el agua. La muestra es estable hasta 260°C , la

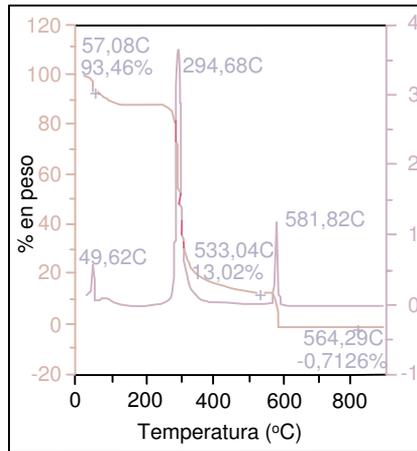


Figura 12: TGA del Almidón

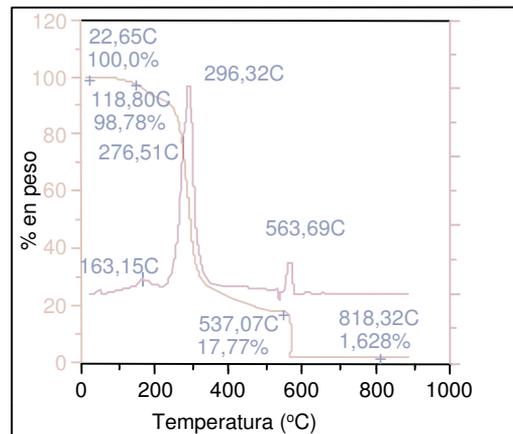


Figura 13: TGA de la mezcla 72A12G16A

máxima velocidad de descomposición ocurre a 294°C. En la primera etapa se pierde hasta un 60 % del peso inicial, la segunda etapa se inicia por encima de los 300°C y finaliza a 581°C. Los termogramas correspondientes a las diferentes mezclas muestran que la mezcla 72A12G16A (figura 13) presenta una temperatura de descomposición del almidón, en el punto de inflexión de

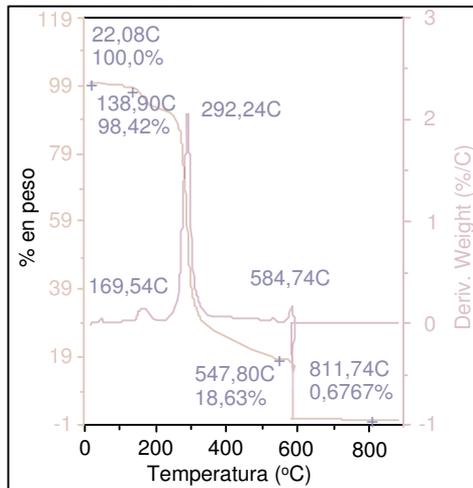


Figura 14: TGA de la mezcla 70A18G12A

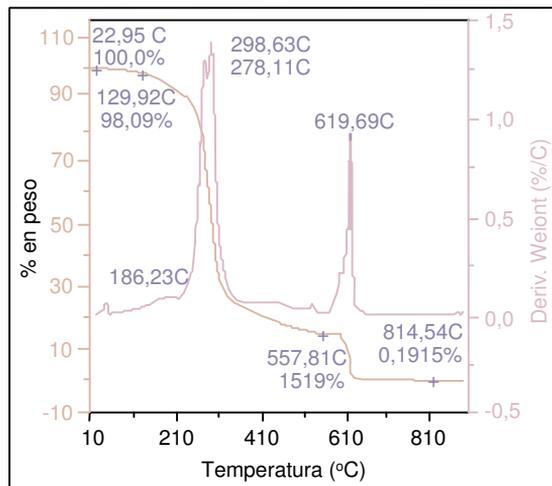


Figura 15: TGA de la mezcla 67A24G9A

292,24°C; la mezcla 70A18G12A (figura 14) a 296,32°C, la mezcla 67A24G9A (figura 15) a 278,11 y 298,63°C, y la mezcla 65A35G (figura 16) a 275,26 y 299,09°C.

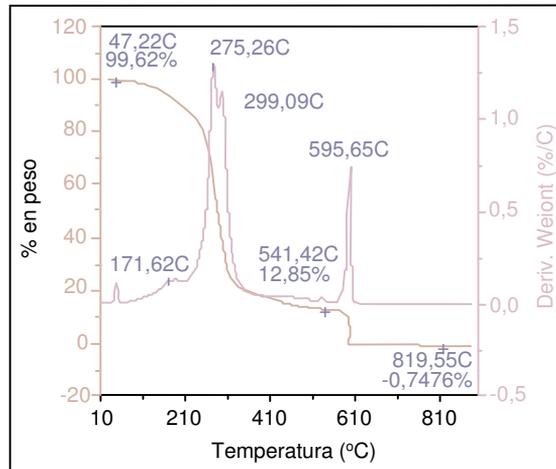


Figura 16: TGA de la mezcla 65A35G

Las mezclas con un contenido de glicerina mayor de 12% presentan un hombro en el termograma diferencial entre 275 y 278°C debido, posiblemente, a la diferente velocidad de degradación de la amilosa y amilopectina causada por su diferente grado de interacción con la glicerina. La amilosa se degrada a una temperatura menor por ser una estructura más lineal. Entre las moléculas de almidón y de glicerina hay una interacción física debido a que ambos son alcoholes que no reaccionan entre sí, a menos que estén en un medio ácido, el cual no existe en este caso.

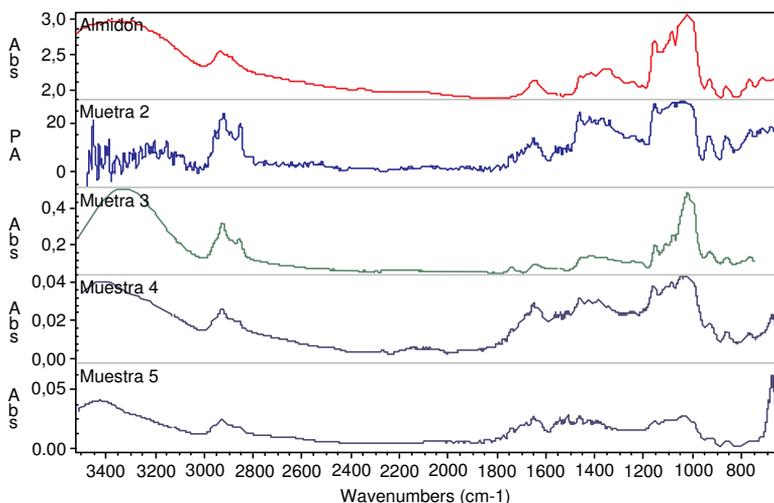
Entre 560 y 610°C ocurre una descomposición de una estructura entrecruzada del almidón o posibles anillos aromáticos formados por descomposición térmica, la cual se inicia por condensación entre los grupos hidróxilo que forman uniones éter y deshidratación de los hidróxilos vecinos en el anillo de la glucosa que causan ruptura del anillo y/o formación de enlaces dobles.

5.4 Análisis infrarrojo por transformadas de Fourier

En la tabla (8) se recopilan los resultados obtenidos por FTIR. Los espectros para el almidón y para cada una de las mezclas se observan en la figura (17).

Tabla 8: Resultados obtenidos en el análisis Infrarrojo por Transformadas de Fourier

Mezcla/Absorbancias a números de onda (cm^{-1})				
Almidón	72A12G16A	70A18G12A	67A24G9A	65A35G
3387	3300	3331	3416	3400
2930	2900	2925	2927	2930
1646	1656	1650	1650	1646
1408	1449	1421	1459	1350
1022	1155	1026	1044	1030
929	929	923	925	925
855	855	860	680	846
596	683		682	682


Figura 17: Espectros FTIR comparativos del almidón y de las cuatro mezclas

Los resultados anteriores muestran una banda de absorción ancha y fuerte con absorbancias entre 3300 y 3414 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos de los grupos OH. La amplitud de la banda indica la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares. Las absorbancias entre 2925 y 2930 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de extensión C-H. A 1650 cm^{-1} se encuentra una banda de flexión del OH del agua, lo cual indica que el polímero es higroscópico. A 1459 y 1350 están las vibraciones de flexión C-H [12]. Y a 1022 y 1155

cm^{-1} se observa una fuerte banda con tres picos, la cual es característica de los polisacáridos y es atribuida a las deformaciones de tensión del C–O–C y a flexión del OH [13], porque la estructura del almidón presenta interacciones C–O con diferente ambiente químico (C–O–C, CH_2OH y COH). Todas las mezclas analizadas presentan bandas de absorción a las longitudes de onda mencionadas, las cuales están presentes en la estructura de la amilosa y amilopectina, como se observa en las figuras (1) y (2). Esta similitud en los espectros, tanto del almidón como de las mezclas, permite concluir que la interacción entre el almidón y la glicerina no es de tipo químico sino físico, es decir, atracciones moleculares de diferentes tipos.

5.5 Morfología

En las figuras (8) a (11) se observa la morfología de los cortes realizados a cada una de las muestras. Las zonas oscuras y grises corresponden al almidón y las zonas más claras a la glicerina. Las mezclas con 72A12G16A, 70A18G12A y 67A24G9A presentan una distribución poco uniforme de los gránulos de almidón como se observa en las figuras (8) a (10), lo anterior indica una pobre dispersión del almidón en la mezcla. Esto se confirma con las dos temperaturas de transición vítrea encontradas por DSC y que se observan en las figuras (4) a (6). Los tamaños de los gránulos de almidón para estas mezclas oscilan entre 0,005 y 0,02 mm. La mezcla con 65A35G observada en la figura (11) presenta una distribución uniforme de los gránulos de almidón, lo cual indica una buena dispersión del almidón en la mezcla. Esto se confirma con la temperatura única de transición vítrea encontrada por DSC y que se observa en la figura (7).

6 Conclusiones

Las condiciones para obtener el polímero biodegradable en el molino abierto son: temperatura de 50°C y tiempos de mezclado de 6,5 minutos. Los espesores de banda con los cuales se obtiene una mezcla homogénea están entre 0,5 y 1,0 mm.

Los perfiles de temperatura en la extrusora de monohusillo, para obtener gránulos y completar la desestructuración del polímero biodegradable, oscilan

entre 90, 115, 125 y 130°C, para las mezclas de mayor contenido de almidón y 120, 158, 153 y 160°C para las de menor contenido. La velocidad de rotación del husillo para las muestra de mayor contenido de almidón es de 45 r.p.m. y de 92 r.p.m. para las de menor contenido. Los gránulos de las mezclas alimentados a la extrusora del reómetro de torque requieren las siguientes condiciones para la preparación de películas: el perfil de temperatura varía entre 120, 130 y 150°C para las mezclas de mayor contenido de almidón y 130, 150 y 160°C para las de menor contenido. El torque de carga varía entre 76,7 y 51 N·m y el torque total entre 466,7 y 234,2 N·m/min. La velocidad de rotación del husillo es de 60 r.p.m.

De las mezclas analizadas la de mejor comportamiento mecánico es la 70A18G12A, porque presenta un buen balance entre resistencia a la tensión y deformación en el punto de fractura.

Las temperaturas de transición vítrea oscilan entre 12,47 y 37°C para la mezcla de mayor contenido de almidón, hasta 1,90°C, para la de menor contenido de almidón y mayor contenido de glicerina. Los resultados del DSC muestran dos temperaturas de transición vítrea para tres mezclas donde la dispersión del almidón en la glicerina no es homogénea y una Tg única en una de las mezclas donde esta dispersión sí lo es. Además indican que ocurre una buena desestructuración.

Los termogramas correspondientes a las diferentes mezclas muestran que las temperatura de descomposición del almidón oscilan entre 275,26 y 299,09°C.

Entre 560 y 610°C ocurre una descomposición de una estructura entrecruzada del almidón o posibles anillos aromáticos formados por descomposición térmica, la cual se inicia por condensación entre los grupos hidróxilo que forman uniones éter y deshidratación de los hidróxilos vecinos en el anillo de la glucosa que causan ruptura del anillo y/o formación de enlaces dobles.

Todas las mezclas analizadas presentan bandas de absorción correspondientes a las longitudes de onda de los grupos funcionales presentes en la estructura de la amilosa y amilopectina, que son los componentes básicos del almidón. Esta similitud en los espectros infrarrojos, tanto del almidón como de las mezclas, permite concluir que la interacción entre el almidón y la glicerina no es de tipo químico sino físico, es decir, atracciones moleculares de diferentes tipos.

En la mayoría de las mezclas no se observa una distribución homogénea de los gránulos de almidón, con un tamaño entre 0,005 a 0,020 mm, lo cual indica una dispersión pobre de éstos. También se logra un alto grado de desintegración de los gránulos de almidón el cual está relacionado con el grado de desestructuración lo que indica que en todas las mezclas éste se logró en una proporción bastante alta.

7 Agradecimientos

En esta investigación se muestran los resultados de la tesis para optar al título en la maestría de Ingeniería de Procesamiento de Polímeros otorgado por la Universidad EAFIT en asocio con el ICIPC. Gracias a la Universidad EAFIT por la financiación del proyecto y a las siguientes empresas por su colaboración: Arcolor, Plastextil, Procesadora de plásticos, Andercol, Grulla y Universidad de Antioquia.

Referencias

- [1] James E. Mark et al. *High performance biodegradable materials from oriented starch derivates*. U. S. patent 6,218,532 - Cincinnati, USA, 2001.
- [2] Mario Demicheli. *Biodegradable plastics from renewable sources* <http://www.jrc.es/pages/iptsreport/vol10/english/Env1E106.htm>, 2000.
- [3] Biocorp@. <http://www.BiocorpUSA.com>, 2002.
- [4] S. Mali et al. *Microstructural characterization of Yam starch films*, Carbohydrate Polymers, **50**, 379-386 (2002).
- [5] P. Matzinos et al. *Processing and characterization of LDPE/starch products*, Journal of Applied Polymer Science, **79**, 2548-2557 (2000).
- [6] R. L. Whistler y J. N. BeMiller. *Carbohydrate chemistry for food scientists*. St Paul: Eagan Press, 1997.
- [7] Drew H. Wolfe. *Química General Orgánica*. McGraw-Hill segunda edición, 432-433 (1996).
- [8] H. G. Fritz. *Study of production of thermoplastics and fibers based mainly on biological material*. European commission. Stuttgart German, 392 (1994).

- [9] J. Van Soest et al. *Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch*, Journal of Applied Polymer Science, **6**, 1927-1937 (1996).
- [10] L. S. Lai y J. L. Kokini. *Physicochemical changes and reological properties of starch during extrusion (a review)*, Biotechnologie Program, **7**, 251-266 (1991).
- [11] L. Averous et al. *Blends of thermoplastic starch and polyesteramide processing and properties*, Journal of Applied Polymer Science, **76**(7), 1117-1128 (2000).
- [12] R. T. Conley. *Espectroscopía infrarroja*. Editorial Alambra, primera edición española, 94, 99, 126-135 (1979).
- [13] J. Aburto et al. *Synthesis characterization and biodegradability of fatty acid esters of amilose and starch*, Journal of Applied Polymer Science, **74**, 1440-1452 (1999).