

ESTUDIOS DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN MEZCLAS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD/ALMIDÓN MODIFICADO PARA ELABORACION DE PELICULAS BIODEGRADABLES

Vargas-Torres¹, R. Salgado-Delgado^{1*}, L. A. Bello-Pérez^{2**},
P. B. Zamudio-Flores², A. Alvarez-Castillo¹

1 División de Estudios de Posgrado e Investigación/ Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Zacatepec Calzada Tecnológico No. 27, Col. Centro, C.P. 62780, A.P. 45, Zacatepec, Morelos, México. renesalgado@hotmail.com*

*2** Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN. Carretera Yautepec-Jojutla Km.8.5, Col. San Isidro. C.P. 62731. Yautepec, Morelos, abello@hotmail.com*

Resumen - La modificación química del almidón fue realizada por acetilación y oxidación usando anhídrido acético e hipoclorito de sodio respectivamente. La determinación del grado de sustitución del almidón sugiere que grupos hidroxilos de las moléculas de almidón se convirtieron en grupos ester por la reacción de acetilación y grupos carboxilos fueron introducidos por la reacción con el hipoclorito de sodio. Se realizaron mezclas de PEBD/Almidón por extrusión conteniendo desde un 20 a 40 % de almidón. Se observó que el esfuerzo a la tensión y la elongación a la fractura disminuyeron conforme aumentó el contenido de almidón en la mezcla, mientras que el modulo elástico aumentó.

Introducción.

El incremento continuo de la población ha creado recientemente un gran interés en la conservación del medio ambiente, por lo que han surgido demandas en la elaboración de nuevos polímeros biodegradables, principalmente para la aplicación de alimentos y en la agricultura (Tharanathan, 2003). Por lo que hay un gran interés en materiales parcial o totalmente biodegradables basados en el almidón, el cual es un biopolímero natural y económico que en combinación con polímeros termoplásticos sintéticos han sido sometidos a un esfuerzo considerable de investigación (Bastioli, 1998). El almidón puede ser adicionado a los polímeros sintéticos para disminuir los costos del producto final, ej. bolsas, películas para envolturas, artículos de cocina (tenedores, cucharas, cuchillos), recipientes para flores, cajas y contenedores de alimentos, son algunos de los varios productos que pueden ser hechos de materiales basados en almidón usando la tecnología termoplástica existente (Bastioli, 1998). El procesamiento de la extrusión del almidón es una manera eficiente para obtener almidón gelatinizado (AG). Un gran número de trabajos han sido desarrollados de materiales que contienen AG, ya que se ha demostrado que con este tipo de almidón se producen películas con buena transparencia y mejores propiedades mecánicas y de flexibilidad (Otey et al., 1980).

La adición de un plastificante como el glicerol puede mejorar la ductibilidad del AG. El AG y plastificado es conocido también como almidón termoplástico (ATM) y es capaz de fluir. De esta manera, las mezclas de ATM con otros polímeros tienen el potencial de comportarse de manera similar a mezclas de polímeros naturales-polímeros convencionales. Hay reportes de estudios que han demostrado que el incremento de ATM en la mezcla, polietileno de baja densidad (PEBD/ATM), disminuye drásticamente las propiedades de tensión (Griffith, 1975), estas reducciones en las propiedades mecánicas es causa de la incompatibilidad entre el PEBD y el almidón. La modificación química de los almidones

podría mejorar el contacto interfacial entre los gránulos de almidón y el PEBD, mejorando así las propiedades mecánicas de la mezcla (Santayanon and Wootthikanokkhan, 2003).

Sección Experimental.

Materiales y Métodos

El polietileno de baja densidad, PEBD 20020P (IF = 2 g/10 min), se adquirió en la petroquímica cangrejera (Coatzacoalcos, Ver.). El almidón de plátano (*Musa paradisiaca* L.) se compró en la central de abastos del mercado de Cuautla, Morelos. El aislamiento del almidón nativo (AN) se realizó por el método de García-Suárez, (2003).

Modificación del almidón

La modificación por acetilación del almidón (AA), el grado de sustitución y la determinación del % de acetilos se calcularon por el método de Wurzburg, (1986). La modificación por oxidación del almidón (AO) con hipoclorito de sodio se realizó por el método de Wang and Wang, (2004). Los contenidos de grupos carboxilos y carbonilo del almidón oxidado fueron determinados por los métodos de Chattopadhyay et al., (1997) y Smith, (1967) respectivamente.

Extrusión de películas

Las proporciones en la elaboración de las películas PEBD/Glicerol/Almidón, fueron 20, 30 40 % para el almidón, manteniendo fija la concentración de glicerol con 10 %, el resto fue PEBD para completar el 100 %. Las películas fueron elaboradas en un extrusor de doble tornillo (C.W. Brabender, Instruments. Inc. So Hackensack, N.J). Las condiciones de extrusión fueron las siguientes en las 3 primeras zonas de calentamiento y en el dado de salida con una apertura de 3 mm y una longitud de 60 mm: 145, 160, 175, 150 °C; L/D: 15/1, con una velocidad de alimentación de 15 rpm.

Propiedades Mecánicas

El Modulo Elástico (ME), Fuerza Máxima a la Ruptura (FMR) y Porcentaje de Elongación (PE) fueron medidos en un dispositivo en forma de doble campana según las normas ASTM D 638M - 93, usando un equipo Texture Analyser (TA-XT2i, Surrey, UK). Las muestras fueron acondicionadas según las normas de la ASTM D 638M para los posteriores estudios mecánicos. Los estudios mecánicos se realizaron a una velocidad de 0.9 mm/seg, con una celda de carga de 25 kg.

Resultados y Discusiones.

El valor del contenido de grupos acetilo y el grado de sustitución del almidón de plátano fueron 1.185 % y 0.04 respectivamente. Bello-Pérez et al. (2000), reportaron valores similares en contenido de grupos acetilos de 1.1 %, con un grado de sustitución de 0.04 en la misma variedad de plátano. Betancur-Ancona et al. (1997), reportaron valores para almidón *Canavalia ensiformis* entre 0.94 y 2.48 % en contenido de grupos acetilos usando diferentes tratamientos. La modificación por acetilación podría mejorar la adhesión entre el almidón y PBD, debido a que esta modificación cambia los grupos funcionales de las moléculas de almidón, de ser grupos altamente hidrofílicos a grupos ester hidrofóbicos.

Los contenidos de grupos carbonilos y carboxilos en el almidón de plátano modificado por hipoclorito de sodio (NaOCl) al 2% fueron de 0.0896 % y 0.1224 % respectivamente. El incremento de los grupos carboxilos fue mayor que el de los grupos carbonilos, lo que es

debido a que la oxidación se realizó en condiciones alcalinas (pH 9.5), lo cual favoreció la formación de estos grupos ya que el hipoclorito promueve la producción de grupos carboxilos en comparación con la oxidación realizada en condiciones ácidas ó por peróxido de hidrógeno (Boruch, 1985). Valores similares fueron reportados por Kuakpetoon y Wang, (2001) en almidón oxidado de maíz con NaOCl al 2%, en donde reportaron valores para el contenido de carbonilo de 0.06 % y para carboxilo de 0.14%, en condiciones similares de modificación realizadas en este trabajo.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de las propiedades mecánicas de las películas de PEBD conteniendo almidón modificado y almidón nativo de plátano. El esfuerzo de tensión, representa la fuerza por unidad de área requerida para romper una película. El módulo elástico, es la relación entre la tensión de tracción y la deformación en una región lineal de la curva, el cual es un indicador de la rigidez de la película. El porcentaje de elongación de la película, es la habilidad que tiene esta para estirarse (Lee et al., 1999). La adición de almidón produjo un incremento en el modulo elástico, lo cual está relacionado con un mayor contenido de almidón. En el esfuerzo de tensión se observó que este disminuyó conforme aumentó el contenido de almidón, las películas que contuvieron almidones modificados presentaron valores mayores a concentraciones de 20 y 30 % de almidón, comparadas con las películas de almidón nativo. Con respecto al porcentaje de elongación se observó, que esta fue una de las propiedades mas afectadas conforme aumentó el contenido de almidón en la mezcla PEBD/Almidón. A concentraciones de 40 % de almidón se observaron cambios drásticos en las propiedades de esfuerzo de tensión y porcentaje de elongación, lo cual se debió a la discontinuidad creada por la adición de almidón y por la pobre adhesión interfacial entre el almidón y la matriz del polietileno. Los valores de esfuerzo de tensión de las películas con 20 % de almidón acetilado (AA) y oxidado (AO) no mostraron diferencia estadística significativa ($\alpha = 0.05$) entre ellas, pero sí presentaron mayores valores de esfuerzo de tensión comparadas con la película que contiene almidón nativo (AN). Esto se relaciona con la presencia de grupos funcionales (carbonilos y carboxilos) introducidos a la molécula de glucosa, debido a las modificaciones químicas

Tabla 2. Propiedades mecánicas de las películas de PEBD/Glicero/Almidón

Muestra	Esfuerzo de Tensión (MPa)	Modulo Elástico (MPa)	Elongación (%)
An 20	$7.546 \pm 0.309^{a,A}$	$1.90 \pm 0.250^{a,A}$	$46.725 \pm 2.413^{a,A}$
An 30	$8.438 \pm 0.281^{c,B}$	$2.606 \pm 0.109^{c,B}$	$15.992 \pm 1.111^{d,B}$
An 40	$8.148 \pm 0.331^{d,B,A}$	$3.264 \pm 0.169^{e,C}$	$12.674 \pm 0.194^{f,C}$
AA 20	$9.954 \pm 0.357^{b,C}$	$2.103 \pm 0.279^{a,D}$	$61.28 \pm 2.575^{b,D}$
AA 30	$9.09 \pm 0.85^{c,D}$	$2.943 \pm 0.312^{d,c,E}$	$10.607 \pm 0.601^{e,E}$
AA 40	$6.228 \pm 0.665^{e,E}$	$4.17 \pm 0.404^{f,F}$	$8.968 \pm 1.492^{g,F}$
AO 20	$9.269 \pm 1.315^{b,F}$	$1.062 \pm 0.383^{b,G}$	$66.462 \pm 2.801^{c,G}$
AO 30	$8.856 \pm 0.313^{c,G}$	$3.265 \pm 0.249^{d,H}$	$10.615 \pm 1.939^{e,H}$
AO 40	$7.738 \pm 0.416^{d,H}$	$5.64 \pm 0.35^{g,I}$	$6.46 \pm 0.108^{h,I}$

1. Media aritmética de valores de seis determinaciones \pm error estándar.

2. Letras minúsculas representan el efecto de la modificación del almidón.

3. Letras mayúsculas representan el efecto de la concentración de almidón.

Medias en las columnas que no comparten la misma letra minúscula son significativamente diferentes ($\alpha=0.05$).
Medias en las columnas que no comparten la misma letra mayúscula son significativamente diferentes ($\alpha=0.05$).

realizadas, ya que la modificación cambió las moléculas de almidón de grupos altamente hidrofílicos a grupos ester hidrofóbicos, lo que mejoró la compatibilidad con el polietileno. Estudios realizados por Yeon et al. (2006) en películas adicionando diferentes tipo de aditivos funcionales, demostraron que las películas aumentaron su esfuerzo a la tensión y elongación conforme aumentaron los grupos C=O.

A concentraciones de 30 % de almidón se observaron también valores ligeramente mayores en las películas que contienen los almidones modificados (AA y AO), con respecto a las que contienen el almidón nativo, pero de acuerdo con el análisis estadístico no hay efecto de la modificación química sobre el esfuerzo de tensión ya que no presentaron diferencia estadística significativa ($\alpha = 0.05$) entre ellas. Santayanon y Wootthikanokkan (2003) observaron un compartimiento similar en películas elaboradas de almidón de cassava modificado con anhídrido propiónico mezclado con poliuretano, en donde se observaron diferencias mínimas en el esfuerzo a la tensión entre las películas elaboradas con el almidón modificado y las del almidón sin modificar.

Sin embargo, a concentraciones de 40 % de almidón en la mezcla se observó que las películas con AN y AO no presentaron diferencia estadística significativa ($\alpha = 0.05$), la película con AA mostró valores mas bajos, este comportamiento puede ser atribuido a las altas concentraciones de almidón en las películas causando una discontinuidad en la matriz del polietileno debido al almidón.

El análisis estadístico, realizado para observar si la concentración de almidón influye sobre el esfuerzo de tensión, mostró que las mezclas que contienen almidón nativo a 20 y 40 % no presentaron diferencia estadística significativa. En general la concentración de almidón influyó sobre el esfuerzo de tensión.

La adición de almidón al PEBD provocó ligeros incrementos en el modulo elástico (rigidez), lo cual se debió al efecto relleno del almidón produciendo un endurecimiento en la matriz del PEBD como fue reportado por St-Pierre et al., 1997. Como se puede observar en las películas hechas con AN a concentraciones de 20 y 30 % no presentaron diferencia estadística significativa ($\alpha = 0.05$) con las películas AA a las mismas concentraciones, así como en las películas hechas con AO a 30 % no hubo diferencia estadística significativa ($\alpha = 0.05$) con la película de almidón acetilado al 30 %. A concentraciones de 40 % de almidón en la matriz del polietileno sí hubo diferencia estadística significativa ($\alpha = 0.05$). Pedrosa and Rosa (2005), presentaron el mismo comportamiento de incremento en rigidez, al incrementar el contenido de almidón de maíz pregelatinizado hasta en un 30 %. En el modulo de rigidez tiene mas influencia el efecto de la concentración de almidón que la modificación de este. Ya que en el análisis estadístico se observó, con respecto a la concentración de almidón en la mezcla Almidón/PEBD que si hay diferencia estadística significativa ($\alpha = 0.05$) en todas las concentraciones.

En el porcentaje de elongación se observa que a un 20 % de almidón presente en la mezcla, se tienen los valores más altos en esta propiedad, lo que es debió una mayor dispersión en la matriz del polietileno debido a la bajo concentración de este y de esta manera predominó el carácter elástico del polietileno Las películas elaboradas con AO, presentaron mayores valores (66.5 % de elongación). Yeon et al. (2006) reportaron que con el incremento de grupos C=O, hay un incremento en la elongación y esfuerzo de tensión. A concentraciones mayores de 20 % fue más notable el efecto relleno en las propiedades del PEBD, ya que se

observaron disminuciones en el porcentaje de elongación, con un incremento en el contenido de almidón (30 y 40 %). En mezclas de polímeros sintéticos, la adición de una segunda fase inmiscible en la matriz dúctil del material, usualmente disminuye significativamente la elongación al rompimiento, la cual se considera por ser altamente sensible a la interacción interfacial entre las fases de las mezclas (S-t Pierre et al., 1997). En general sí hubo una diferencia estadística significativa ($\alpha = 0.05$) en el efecto de modificación química del almidón, así como también la concentración de almidón presente en la película influyó en el porcentaje de elongación, siendo este el que mas predominó sobre esta propiedad.

Conclusiones.

En este estudio se pudo observar que las mezclas de dos polímeros, uno natural como lo es el almidón y otro sintético como el PEBD, pueden ser mejoradas por la modificación química del almidón ya que esto influyó sobre las propiedades mecánicas de las películas. Esto se debió a la introducción de nuevos grupos funcionales (C=O) a la molécula de glucosa lo que disminuyó el carácter hidrofílico del almidón y aumentó el carácter hidrofóbico, causando una mayor adhesión interfacial entre el almidón modificado y el PEBD. A los valores de 30 y 40 % de almidón, se observaron cambios en la disminución del porcentaje de elongación, lo que se debió a la discontinuidad creada por la adición del almidón en la matriz del PEBD.

V. Agradecimientos.

El primer autor agradece a DGEST por la beca otorgada para sus estudios de doctorado.

Referencias.

1. - R. N. Tharanathan, Trends in Food Science & Technology. **2003**, 14, **71-78**.
2. - C. Bastioli, Polymer Degradation and Stability. **1998**, 59, **263-272**.
3. - F. H. Otey; R. P. Westhoff; W. Doane, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **1980**, 19, **592-595**.
4. - G. J. L. Griffith, ACS Adv Chem Ser. **1975**, **134:159**.
5. - R. Santayanan; J. Wootthikanokkan, Carbohydrate Polymer. **2003**, 51, **17-24**.
6. - O. B. Wurzburg, Converted Starches. In O. B. Wurzburg (Eds.), Modified Starches: FL: CRC Press. **1986**.
7. - J. Wang; L. Wang, Carbohydrate Polymers, **2003**, 53, **207-217**.
8. - S. Chattopadhyay; R. S. Singhal; P. R. Kulkarni, Carbohydrate Polymers, **1997**, 34, **203-212**.
9. - J. Smith, Starch chemistry and technology. (Eds.), Production and used of hypochlorite oxidized: Academic Press. **1967**.
10. - ASTM D 638M - 93. (1993). Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastic (Metric)¹. Standard. Test Methods for Tensile Properties of Plastics. American Society for Testing and Material: Philadelphia, Pa. 19103.
11. - L. A. Bello-Pérez; S. M. Contreras-Ramos; A. Jiménez-Aparicio; O. Paredes-López, Acta Científica Venezolana, **2000**, 51, **143-149**.
12. - D. Betancur-Ancona; L. Chel-Guerrero; E. Hernández-Cañizares, Journal of Agriculture and Food Chemistry, **1997**, 45, **378-382**.
13. - M. Boruch, Starch/Stärke, **1985**, 37, **91-98**.
14. - D. Kuakpetoon; J-Y. Wang, Starch/Stärke. **2001**, **211-218**.
15. - S. J. Lee; S. H. Kim; M. Kim, Food Engineering Progress, **1999**, 3, **141 - 151**.
16. - Y. Yeon-Hum; N. Young-Ho; Y. Soon-Do, Journal of Polymers the Environment, **2006**, 14, **71-78**.
17. - N. St-Pierre; F. D. Favis; B. A. Ramsay; L. A. Ramsay; H. Verhoogt, Polymer, **1997**, 38, **647-655**.
18. - A. G. Pedrosa; D. S. Rosa, Carbohydrate Polymer. **2005**, 59, **1-9**.