

Caracterización Estructural De Compositos Biodegradables Elaborados A Partir De Mezclas De Almidón de Maíz Y Fibra De Caña utilizando el Proceso De Inyección-Moldeo.

E. Aguilar-Palazuelos^{1*}, O. Jiménez-Arévalo², J. J. Zazueta-Morales³, F. Martínez-Bustos¹

¹Cinvestav, unidad Querétaro, Libramiento Norponiente No. 2000, Fraccionamiento Real de Juriquilla, C.P. 76230. Santiago de Querétaro, Qro. email: fmartinez@gro.cinvestav.mx, equilar@gro.cinvestav.mx.

²CIATEQ A. C., Av. Manantiales No. 23-A, Parque Industrial Bernardo Quintana, C.P. 76246, El Marqués Querétaro. email: omar.jimenez@ciateq.mx.

³Universidad Autónoma de Sinaloa, Apdo. Postal 1354, Culiacán, Sin., C. P. 80000. email: zazuetaj@uas.uasnet.mx.

Abstract

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar un proceso y obtener una formulación termoplástica a partir de polímeros orgánicos biodegradables de bajo costo y disponibles en nuestro país en grandes volúmenes, para ser moldeados en platos (tomado como sistema modelo) con propiedades mecánicas y funcionales similares a los materiales elaborados con compuestos sintéticos comerciales. Se evaluaron los efectos del contenido de fibra de caña (0.0-20.0%), y glicerol como plastificante (0.0-20.0%). Las mezclas fueron previamente peletizadas, utilizando un extrusor de tornillo simple. Posteriormente los pellets fueron inyectados utilizando una máquina comercial de inyección de plásticos con un molde comercial con formato de plato. Los platos obtenidos presentaron buenas características mecánicas y funcionales. Los análisis de rayos X presentaron patrones casi completamente amorfos característicos de polímeros convencionales plastificados, con la formación de estructuras Vh en los materiales inyectados, características de almidones procesados. Los análisis de microscopia electrónica de barrido indicaron la probable formación de interacciones fibra-almidón. Estos resultados permiten inferir la potencialidad de utilizar almidón reforzado con fibra en la obtención de materiales biodegradables termoplásticos que pueden ser utilizados para la fabricación de artículos extrudidos y/o moldeados tales como envases, utensilios de comida rápida, perfiles, películas y materiales de ingeniería entre otros.

Introducción.

A nivel internacional la creciente cantidad de residuos sólidos no biodegradables genera graves problemas económicos y de salud. La creciente escasez de materias primas para la síntesis de plásticos, su recuperación y la protección del ambiente, son razones suficientes para el estudio de sustitutos de plásticos. Los procesos de extrusión y moldeo por inyección son tecnologías que se han venido empleando con buenos resultados para la industrialización de productos expandidos, texturizados, espumados y acolchonados; además, estas tecnologías son versátiles y reconocidas, como excelentes reactores químicos para la realización de diversos tipos de reacciones de polimerización, pudiendo ser utilizadas para el desarrollo de nuevos productos termoplásticos (Carr y Cunningham, 1989). Existen algunas patentes que describen el uso de materiales orgánicos (proteínas y/o almidones modificados) copolimerizados con un polímero termoplástico sintético insoluble en agua tal como poliolefina, poliéster o polivinil polimerizado, para sustituir parcialmente productos no biodegradables derivados del petróleo que, sin embargo, en muchos casos, los productos elaborados no poseen las propiedades mecánicas requeridas o también tienden a absorber fácilmente la humedad del medio ambiente o por el contacto directo con agua. Esto provoca una pérdida de su estabilidad dimensional, y se rasga o se quiebra. También su procesamiento, costos de reactivos y de las materias primas utilizadas hacen poco rentables estos productos. Las propiedades termoplásticas del almidón incrementadas por el reforzamiento con la adición de fibra y plastificante son fundamentales para encontrar un sinergismo ideal en el desarrollo de propiedades mecánicas y funcionales de estas formulaciones termoplásticas.

Sección experimental.

Materia prima.

Se utilizaron almidón de maíz comercial marca “Cremena”, bagazo de caña de azúcar donado por las empresas azucareras de la región de Veracruz y glicerol como plastificante. El bagazo fue previamente secado al sol y molido utilizando un molino de martillos marca “Pulvex” utilizando una malla de 4 mm. Posteriormente la fibra fue tamizada para separar las impurezas y material extraño recolectando aquella fibra con un diámetro menor a 420 μm y mayor a 250 μm para la elaboración de las formulaciones termoplásticas.

Preparación de las muestras.

Inicialmente, durante las pruebas de extrusión se estudiaron el contenido de glicerol (0-20%) y el contenido de fibra (0-20%) en mezclas con almidón para la preparación de pellets. Se utilizó un extrusor de tornillo simple diseñado y construido en CINVESTAV (Querétaro), con tres zonas de calentamiento, utilizando un tornillo con relación de compresión 1:1 y una matriz circular con diámetro de salida de 2.8 mm. El calentamiento fue constante manteniendo un perfil de temperaturas de 60-80-70°C en las zonas de alimentación, transición y compresión respectivamente. Todas las mezclas fueron acondicionadas y extrudidas a $25\pm 0.2\%$ de humedad y alimentadas al extrusor a 45.3 ± 2 g/min. La velocidad del tornillo se mantuvo constante a 53 rpm. Posteriormente los pellets fueron secados y llevados a una humedad constante de $14\pm 0.5\%$, para su posterior procesamiento en la máquina de inyección. Las condiciones utilizadas durante la inyección fue un calentamiento constante con temperatura máxima de 150°C y se utilizó un molde colada caliente el cual se mantuvo a 95°C.

Análisis de Rayos X.

Las muestras fueron empacadas en un porta-muestras de vidrio con una profundidad de 0.5 mm y montadas en un difractómetro de rayos X (Siemens D500).

Espectroscopía infrarroja (IR).

Los espectros fueron registrados en espectrofotómetro Nicoler Avatar 360 FT-IR, utilizando la técnica de transmitancia, siguiendo la metodología de Sandler y col., (1998).

Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los análisis de microscopía electrónica de barrido se realizaron de acuerdo al procedimiento descrito por Cáramez-Trejo y col., (1989). Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido Philips®, modelo XL30 Esem.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra los productos obtenidos como efecto de las variables de estudio. Se puede observar que tanto el contenido de fibra como el contenido de glicerol afectaron la apariencia final del producto. Un incremento en el contenido de glicerol de 0.0 a 10% mejoró las propiedades de procesamiento dando como resultado productos más flexibles y fáciles de moldear. Sin embargo, al incrementar el contenido de glicerol de 10 a 20%, los materiales fueron demasiado flexibles con tendencia a perder su estructura. Probablemente, debido a un cambio en la temperatura de transición (T_g) como efecto del contenido de plastificante (Meste y col., 2002). El contenido de fibra ejerció un efecto menos evidente en las condiciones de procesamiento, sin embargo, un incremento en el contenido de fibra resultó en un producto más rígido, debido posiblemente a un reforzamiento mecánico del material como lo indicaron Guan y col., (2004).

Análisis de Rayos X

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X como efecto del contenido de glicerol y el contenido de fibra de los pellets extrudidos y los materiales moldeados. Se puede

observar que almidón de maíz presentó un patrón de difracción tipo A, típico de cereales, en

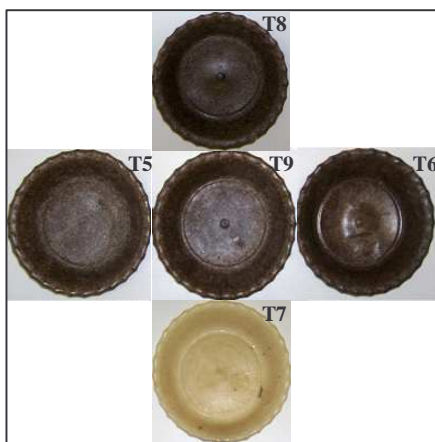


Fig. 1. Materiales biodegradables obtenidos como efecto del contenido de glicerol y el contenido de fibra.

Cambio, la fibra presentó un patrón casi completamente amorfo, con la presencia de un solo pico a un valor de ángulo 2θ de ≈ 20 . Los pellets extrudidos presentaron una cierta evidencia de los picos característicos del almidón, aunque, con una disminución de estos al disminuir el contenido de glicerol y al incrementar el contenido de fibra. Todos los materiales procesados perdieron su estructura nativa, y en la mayoría de los tratamientos con patrones completamente amorfos y en algunos tratamientos de materiales moldeados, se originó la formación de estructuras V_h típica de almidones procesados. Colonna y col., (1989) han reportado que en condiciones drásticas de procesamiento, la estructura del almidón es completamente destruida, conduciendo a la formación de un difractograma de rayos X típico de un estado amorfo o también puede ser inducida la formación de nuevas estructuras.

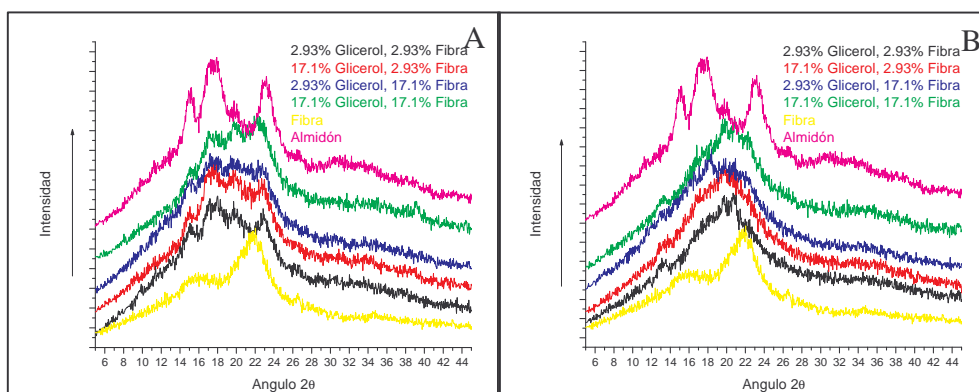


Fig. 2. Cambio en los patrones de difracción de rayos X de los pellets extrudidos (A) y los materiales inyectados (B), como efecto del contenido de glicerol y el contenido de fibra.

Espectroscopia Infrarroja.

La Fig. 3 muestra los distintos espectros infrarrojos de las materias primas y de los comportamientos de los tratamientos como efecto del contenido de glicerol y el contenido de fibra en los pellets extrudidos y en los materiales moldeados. Tanto la fibra como el almidón presentaron picos de absorción presentes en la mayoría de los polisacáridos entre 800 a 1200 cm^{-1} , correspondiendo a los modos de vibración de los enlaces C-C, C-O y C-H, solo con una diferencia evidente debido a la presencia de un doblete en el rango entre 1600 a 1700 cm^{-1} , que

corresponden a enlaces C=C similar a lo reportado por Mousia y col., (2001). Por otro lado se encontró una reducción en la intensidad de los picos de vibración para los enlaces C-H en el intervalo entre 2800 y 2400 cm^{-1} en los materiales procesados, el cual corresponde a distintas vibraciones de enlaces C-H (Dyer 1968), los cuales posiblemente sufrieron un rompimiento, debido al efecto del procesamiento. Se puede observar que no se registraron cambios evidentes durante la etapa de inyección de pellets y los productos moldeados, debido, posiblemente a que no se originaron cambios estructurales considerables. De igual manera, no fue evidente ningún cambio en los espectros infrarrojo por efecto de las variables de estudio.

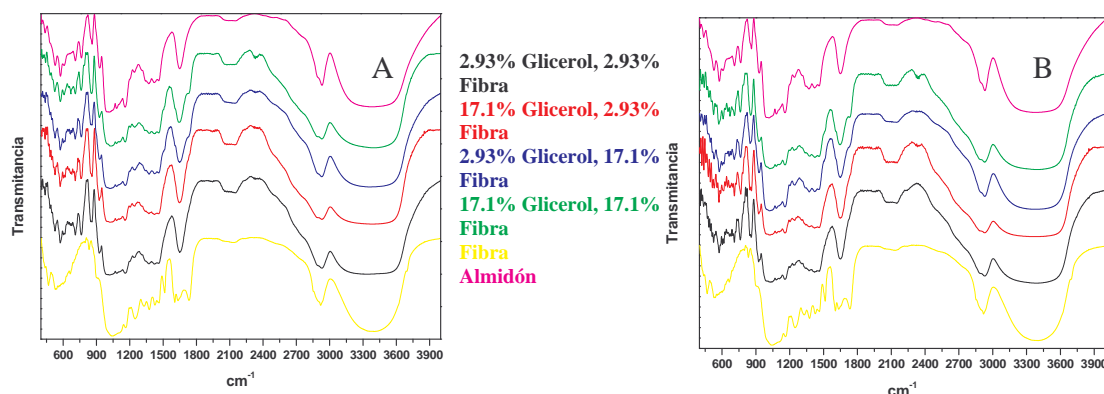


Fig. 3. Cambio en los espectros infrarrojo de los pellets extrudidos (A) y de los materiales moldeados (B) como efecto del contenido de glicerol y el contenido de fibra.

Microscopia electrónica de barrido.

Aparentemente los principales cambios ocurridos en el material procesado fueron fragmentación, gelatinización y plastificación de los gránulos de almidón. Las Figuras 4A y 4B muestran las materias primas utilizadas en el presente estudio, fibra de caña de azúcar y almidón de maíz, respectivamente, se observa que el tamaño de la fibra utilizada fue muy heterogéneo, posiblemente debido al efecto de la molienda. Por otro lado, se puede observar que los gránulos de almidón de maíz presentaron un diámetro entre 5 y 25 μm . En las Figuras 4C y 4D se puede observar que después del proceso de extrusión se consiguió el propósito de compactar el material y producir una matriz homogénea entre almidón y fibra, con una plastificación parcial de la mezcla, con características específicas para su adecuado procesamiento de moldeo por inyección, lo que constituye una de las etapas más críticas en la obtención de materiales biodegradables. La Figura 4E muestra un corte transversal del producto inyectado y moldeado observándose cómo un fragmento de fibra fue cortado conjuntamente con la matriz de almidón plastificado, sugiriendo una fuerte interacción física entre estos materiales, reforzando mecánicamente al producto final obtenido. En la Figura 4F también se puede observar cierta porosidad en la superficie del material inyectado posiblemente debido a la evaporación de agua depositada.

Conclusiones

El efecto de reforzamiento de almidón con la adición de fibras estuvo en función de las interacciones fibra-matriz polimérica, la cual a su vez fue influenciada por el tamaño de partícula de las fibras, preparación de los pellets y distribución de las fibras en el sistema. Los procesos de extrusión y moldeo por inyección modificaron la estructura de las mezclas con patrones de rayos X casi completamente amorfos, característicos de polímeros convencionales, con la eventual formación de estructuras Vh, típicas de almidones procesados por extrusión. El estudio de espectroscopia IR indicó que no hubo mayores cambios en la

estructura de los materiales de estudio en las diversas etapas de procesamiento. Los análisis de microscopía, indicaron la probable formación de interacciones fibra-almidón, sin embargo, son necesarios más estudios en este sentido.

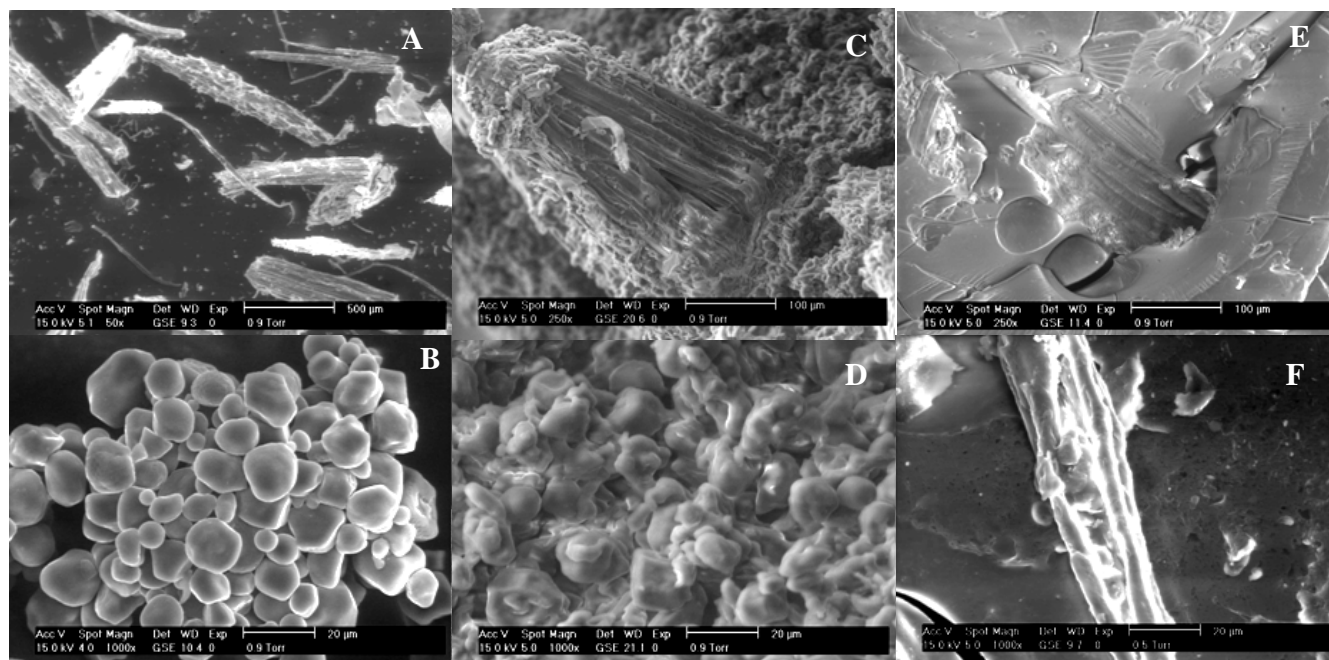


Fig. 4. Microfotografía electrónica de barrido de los materiales obtenidos en las distintas etapas de procesamiento, A=Fibra de bagazo de caña, B=Almidón de maíz, C y D=Pellets extrudidos y E y F=Material injectado.

Agradecimientos

Se agradece a CONACYT y CONCYTEQ por el apoyo brindado para la realización de este proyecto.

Referencias

- Cárabez-Trejo A, Paredes-López O, Reyes Moreno C. 1989. *Starch/Starke* 41(9): 335-339
- Carr ME y Cunningham RL. 1989. *Cereal Chem.* 66(3):238-243.
- Colonna P, Tayeb J y Mercier C. 1989. *Extrusion Cooking*. AACC Published, St. Paul, MN. pp 247-319.
- Dyer JR. 1968. *Application of absorption spectroscopy of organic compounds*. Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffe, N.J.
- Guan, J., Fang, Q., and Hanna, M. A. 2004. *Cereal Chem.* 81(2):199-206.
- Meste ML, Champion D, Roudaut G, Blond G, Simatos D. 2002. *J. Food Sci.* 67(7):2444-2458.
- Mousia Z, Farhat IA, Pearson M, Chesters MA, Mitchell JR. 2001. *Biopolymers (Biospectroscopy)*, 62:208-218.
- Sandler SR, Karo W, Bonesteel JA, Pearce EM. 1998. *Polymer synthesis and characterization, a laboratory manual*. Academic Press. San Diego, California, USA. Pp 98-107.