

Estudios mecánicos, térmicos y morfológicos de películas elaboradas con polietileno de baja densidad y almidón modificado de plátano

Vargas-Torres, A¹., García-Hernández, E¹., Salgado-Delgado, R^{1*}., Zamudio-Flores, P.B²., y Bello-Pérez, L.A^{2*}

1. Instituto Tecnológico de Zacatepec. Posgrado-Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica. Calzada Tecnológico Número 27, Zacatepec, Morelos, México. C.P. 62780. Tel: 0173431394 Ext. 267 y 268.

2. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del IPN. Km 8.5 carr. Yautepec-Jojutla, Col. San Isidro, C.P. 62731 Yautepec, Morelos, México. Fax: + 52 735 3 94 18 96.

e-mail: renesalgado@hotmail.com; labellop@ipn.mx

1. Resumen.

Las películas fueron preparadas por extrusión usando almidones oxidados y acetilados de plátano macho (*Musa paradisiaca* L.) a diferentes concentraciones mezclado con polietileno de baja densidad. Se observaron irregularidades en las películas preparadas con almidón nativo y oxidado por microscopia electrónica de barrido, esto es debido a la incompatibilidad entre ambos polímeros. La película elaborada con almidón acetilado de plátano mostró una superficie más homogénea. El esfuerzo de tensión y elongación al rompimiento disminuye cuando el contenido de almidón incrementa. Un comportamiento inverso fue mostrado en el modulo elástico. En el estudio de microscopia electrónica de barrido se observaron dos transiciones, la principal transición fue a aproximadamente a 111 °C, la cual fue debido a la desorganización del polietileno. Los valores de entalpía asociados a la transición principal fueron mas altos en las películas elaboradas con almidón acetilado de plátano, mostrando una mejor compatibilidad entre polímeros.

2. Introducción

El uso de materiales biodegradables basados en polímeros económicos, renovables y naturales tales como proteínas y almidón han sido sujetas a un considerable esfuerzo de investigación¹. Sin embargo, las propiedades de los materiales sintéticos son muy difíciles de igualar por polímeros degradables naturales como el almidón. Es por eso que procesos como la extrusión son considerados como un método efectivo para obtener almidón gelatinizado, ya que este provee una propiedad en la formación de la película de transparencia, flexibilidad y esfuerzo de tensión². Sin embargo, el tipo de almidón juega un papel muy importante en este comportamiento, ya que existen reportes que cuando el contenido de almidón termoplástico incrementa en la mezcla con el polietileno, las propiedades mecánicas se ven afectadas³. Este

comportamiento es debido a la incompatibilidad entre el polietileno y el almidón termoplástico, el cual puede ser mejorado por la modificación química del almidón⁴. El principal objetivo de este estudio fue determinar el efecto de la modificación y la concentración de almidón en la mezcla con polietileno de baja densidad sobre la morfología, las propiedades mecánicas y térmicas de las películas elaboradas por extrusión.

3. Condiciones experimentales

3.1. Materiales

Polietileno de baja densidad (LDPE 20020P; IF = 2 g/10 min).

3.2. Aislamiento del almidón

El almidón de plátano en su estado verde fue aislado según la metodología propuesta por Flores-Gorosquera et al. [5].

3.4. Preparación de la película

Las películas fueron preparadas en extrusor doble usillo en proporciones (20/10/70); (30/10/60) y (40/10/50) de almidón/glicerol (gli)/polietileno (PE) respectivamente. Con 4 zonas de calentamiento, a una velocidad de 15 rpm.

3.5. Microscopia electrónica de barrido

Las películas fueron cubiertas con una capa de oro entre 40 – 50 nm, de espesor. Para posteriormente analizar la superficie de la película.

3.6. Propiedades mecánicas

Consistió en medir el esfuerzo de tensión (EF), porcentaje de elongación al rompimiento (% E) y el modulo elástico (ME). Estos estudios se realizaron según la norma ASTM D 638M-93⁶.

3.7. Calorimetría diferencial de barrido

Las temperaturas de transición fueron evaluadas por el método propuesto por Paredes-Lopez et al. [7]. El intervalo de temperaturas de 20 a 180 °C/, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

4. Resultados y discusión

4.1. Microscopia electrónica de barrido

La morfología de las películas preparadas con 40 % de almidón (Figura 1). Las películas preparadas con almidón acetilado (AA) (Fig. 1a) presentaron una mejor dispersión de los componentes, debido a la superficie uniforme, mostrando que el AA fue embebido en la matriz del polietileno. Las películas elaboradas con almidón oxidado (AO) y nativo (AN)

mostraron irregularidades así como cavidades en la superficie de la película (Fig. 3b, 3c), debido a una a baja dispersión o una pobre adhesión interfacial entre el almidón y el polietileno, esta característica puede disminuir las propiedades mecánicas⁸.

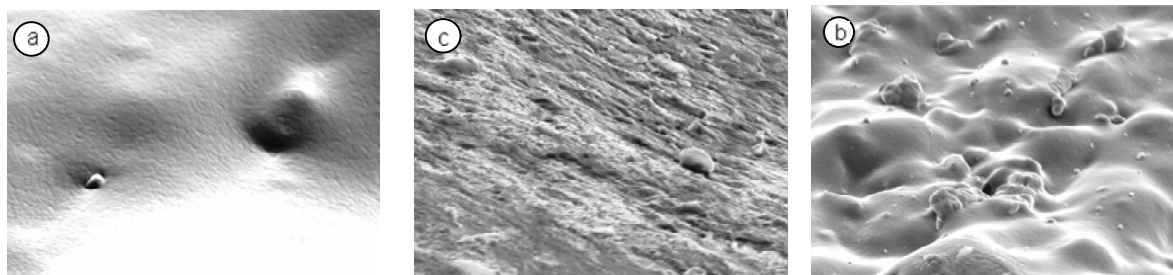


Figura1. Micrografías de mezclas almidón/glicerol/polietileno: (a) AA40/gli/PE; (b) AO40/gli/PE; (c) AN40/gli/PE

4.2. Propiedades mecánicas

Cuando el contenido de almidón incrementa el esfuerzo de tensión disminuye excepto en las películas elaboradas con almidón nativo a 20 y 30 % (Tabla I), ya que no mostraron diferencia estadística significativa ($p < 0.05$). Hay reportes que la adición de almidón a la matriz del polietileno disminuye las propiedades mecánicas ya que actúa como un relleno no reforzante⁸. Los valores de esfuerzo de tensión en la películas con 20 % de AA fueron mayores a los de AN y AO. Esto es relacionado con la introducción de grupos funcionales hidrofóbicos durante la modificación química, mejorando la compatibilidad con el polietileno. El carácter hidrofóbico de las películas elaboradas con almidones modificados mostraron un mayor esfuerzo de tensión cuando los grupos C=O incrementan⁹. Cuando las películas elaboradas con 30 % fueron comparadas, no mostraron diferencias estadísticas. Este comportamiento es debido a que la concentración de almidón influye más sobre este parámetro que la modificación química del almidón⁴. A 40 % se observó que tanto la modificación como la concentración sí influye sobre esta propiedad mecánica. Los módulos elásticos (Tabla 1) presentaron un patrón inverso al esfuerzo tensión, ya que los valores incrementan cuando la concentración de almidón incrementa. Este comportamiento es debido a tres factores: la cristalinidad del almidón, puentes de hidrógeno y un efecto de endurecimiento de los gránulos de almidón¹⁰. En películas de almidón/polietileno la cristalinidad del almidón y los puentes de hidrógeno juegan un papel muy importante en este comportamiento¹¹. El incremento en el módulo elástico cuando la concentración de almidón incrementa fue más alto en las películas preparadas con almidones modificados ya que podrían estar formando puentes de hidrógenos con las cadenas del polietileno. Los valores de elongación disminuyen cuando los contenidos de almidón incrementan (Tabla 1). Los valores

mas altos fueron mostrados por las películas preparadas con 20 y 30 % de almidón. Este es debido al efecto de endurecimiento de los gránulos de almidón o la discontinuidad y por la pobre adhesión interfacial entre los gránulos de almidón y a la matriz del polietileno¹². Las películas elaboradas con almidones modificados a 20 % presentaron altos valores de elongación, hay reportes que a concentraciones mayores de 20% se produce un efecto negativo en la elongación¹³.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de la mezcla almidón nativo o modificado de plátano/polietileno de baja densidad

Muestra	Esfuerzo de Tensión (MPa)	Modulo Elástico (MPa)	Elongación al Rompimiento (%)
AN20	8.44 ± 0.80 ^{a,A}	190 ± 25.00 ^{a,A}	46.73 ± 2.41 ^{a,A}
AN30	8.54 ± 0.28 ^{a,c,A}	261 ± 10.90 ^{c,B}	15.99 ± 1.11 ^{d,B}
AN40	7.76 ± 0.39 ^{a,B}	326 ± 16.90 ^{e,C}	12.67 ± 0.19 ^{f,C}
AA20	9.95 ± 0.36 ^{b,C}	210 ± 27.90 ^{a,D}	61.28 ± 2.58 ^{b,D}
AA30	9.10 ± 0.85 ^{c,D}	294 ± 31.20 ^{d,c,E}	10.61 ± 0.60 ^{e,E}
AA40	6.23 ± 0.67 ^{e,E}	417 ± 40.40 ^{f,F}	8.97 ± 1.49 ^{g,F}
AO20	9.27 ± 1.32 ^{b,F}	106 ± 38.30 ^{b,G}	66.46 ± 2.80 ^{c,G}
AO30	8.86 ± 0.31 ^{c,G}	327 ± 24.90 ^{d,H}	10.62 ± 1.94 ^{e,H}
AO40	7.74 ± 0.42 ^{d,H}	564 ± 35.00 ^{g,I}	6.46 ± 0.10 ^{h,I}

1. Media de 6 replicas ± error estándar

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

3. Letras mayúsculas representan el efecto de la modificación del almidón

4. Medias en la columnas que no comparten las mismas letras minúsculas son significativamente diferentes ($\alpha = 0.05$)

5. Medias en las columnas que no comparten las mismas letras mayúsculas son significativamente diferentes ($\alpha = 0.05$).

4.3. Calorimetría diferencial de barrido

Se observaron dos transiciones entre 71 a 73 °C correspondiente al almidón y el segundo a 111 °C del polietileno. En las películas preparadas con almidones modificados (AA; 73.30 °C y AO; 73.35 °C) se observó un incremento de aproximadamente un grado centígrado comparadas con el nativo (71.26 °C) a 30 % de concentración de almidón, este mismo comportamiento fue similar en las concentraciones de 20 y 40 %, comparadas con su respectivo en el almidón nativo. Esto puede ser debido a una mayor atracción entre las cadenas de los almidones modificados, por la introducción de nuevos grupos funcionales. El pico de transición aproximadamente a 111 °C y es debido al polietileno de baja densidad, hay reportes de que este tipo de polietileno tiene una temperatura de fusión alrededor de 110 °C⁸. En el análisis estadístico aplicado a la Tm del polietileno se observó que la concentración de

almidón en la película y la modificación química no afectan la temperatura de fusión del polietileno.

5. Conclusiones

Las propiedades mecánicas de películas fueron afectadas por la concentración de almidón en la mezcla, lo cual se ve reflejado en el esfuerzo de tensión, la elongación al rompimiento, y en el incremento del modulo elástico cuando las concentraciones de almidón en la película incrementa. Las diferencias en las propiedades mecánicas fueron encontradas cuando el tipo de almidón usado en las mezclas sufrió modificaciones químicas debido a la introducción de nuevos grupos funcionales. Se observaron dos transiciones por calorimetría diferencial de barrido; la primera fue debido a la baja temperatura del almidón ya que este no se unió al polietileno y la segunda transición fue debida a la desorganización del polietileno. La microscopia electrónica de barrido mostró diferencias entre las películas analizadas, por que las películas preparadas con almidón acetilado presentaron una mejor dispersión del almidón, produciendo una película con una superficie más homogénea.

6. Bibliografía

1. Bastioli, C. Polym Degrad Stab 1998, 59, 263.
2. Otey, F.H.; Westhoff, R.P.; Doane, W. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980, 19, 592.
3. Griffith, G.J.L. ACS Adv Chem Ser. 1975, 134.
4. Santayanon, R.; Wootthikanokkan, J. Carbohydr Polym 2003, 51, 17.
5. Flores-Gorosquera, E.; García-Suárez, F.J.; Flores-Huicochea, E.; Núñez-Santiago, M.C.; González-Soto, R.A.; Bello-Pérez, L.A. Acta Cient Venez 2004, 55, 86.
6. American Society for Testing and Material, Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastic (Metric): ASTM D 638M-93; Philadelphia, 1993.
7. Paredes-Lopez, O.; Bello-Pérez, L.A.; López, M.G. Food Chem 1994, 50, 411.
8. Pedroso, A.G.; Rosa, D.S. Carbohydr Polym 2005, 59, 1.
9. Yeon-Hum, Y.; Young-Ho, N.; Soon-Do, Y. J Polym Environ 2006, 14, 71.
10. Chandra, R.; Rustgi, R. Polym Degrad Stab 1997, 56, 185.
11. Thakore, I.M.; Desai, S.; Sarawade, B.D.; Devi, S. Eur Polym J 2001, 37, 151.
12. Kim, M.; Lee, S. Carbohydr Polym 2002, 50, 331.
13. Arvanitoyannis, I.; Biliaderis, C.G.; Ogawa, H.; Kawasaki, N. Carbohydr Polym 1998, 36, 89.