



Preparación y caracterización de materiales compuestos a base de almidón

L. González Forte

Grupo (Nano) Materiales Poliméricos - Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
(CCT La Plata CONICET- UNLP), Diag. 113 y 64. La Plata, Argentina.

lucia.g.forte@gmail.com

Director: J. I. Amalvy

Grupo (Nano) Materiales Poliméricos - Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) -
(CCT CONICET La Plata – UNLP) Diag. 113 y 64 (1900) La Plata, Argentina.

Codirectora: N. Bértola

Centro de Investigaciones y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA) - (CCT CONICET La Plata – UNLP)
Calle 47 y 116 (1900) La Plata, Argentina.

Tópico: Compuestos

Resumen

En este trabajo, se preparó una dispersión de poliuretano (PU) y luego se la utilizó para modificar una mezcla de almidón y alcohol polivinílico (PVA) con alto contenido de almidón (70% en peso). Se prepararon películas, como sistema modelo de recubrimientos, por casting de las dispersiones acuosas de almidón gelatinizado, PVA y PU. Se ensayaron las formulaciones Almidón:PVA:PU en relación 70:30:0, 70:25:5, 70:20:10 y 70:15:15. El efecto de la relación de cantidad PVA/PU en la morfología, la miscibilidad y las propiedades físicas de los materiales resultantes se investigó mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), calorimetría diferencial de barrido modulada (DSCm), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), rayos X (DRX), medición de propiedades mecánicas y permeabilidad al vapor de agua (WVP). Los resultados muestran que los componentes de la mezcla almidón/PVA/PU se relacionan a nivel molecular formando sistemas sin separación de fases. La interacción de los enlaces puente de hidrógeno entre el almidón/PVA y el PU juega un rol clave en la mejora de la calidad del material. La incorporación de PU en la matriz conduce a una mejora de las propiedades mecánicas, obteniéndose películas con menor módulo elástico. Las propiedades de barrera también presentan una mejora ya que la WVP de las películas de almidón/PVA 70/30 y almidón/PVA/PU con diferentes relaciones PVA/PU es de alrededor de $0,08 (\pm 0,02) \cdot 10^{-11} \text{ gs}^{-1}\text{m}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, mientras que para películas de almidón gelatinizado este valor es mucho mayor ($17,66 (\pm 2,97) \cdot 10^{-11} \text{ gs}^{-1}\text{m}^{-1}\text{Pa}^{-1}$).

Palabras clave: almidón, PVA, poliuretano, polímeros biodegradables

Keywords: starch, PVA, polyurethane, biodegradable polymers

1. Introducción

Hoy en día hay una tendencia creciente de utilizar polímeros naturales por las características de ser renovables, biocompatibles, biodegradables y en muchos casos económicamente viables. En particular los almidones provenientes de diferentes fuentes han sido empleados para elaborar recubrimientos para alimentos. Sin embargo requieren de la adición de plastificantes para reducir la rigidez y tendencia al agrietado. Una práctica común es la incorporación de glicerol o alcohol polivinílico (PVA) o combinaciones de ellos [1,2]. Sin embargo la plastificación por glicerol es temporaria y puede migrar hacia el alimento. El PVA es un polímero de amplio uso en la industria por ser no-tóxico, soluble en agua, biocompatible y biodegradable con resistencia química y propiedades físicas excelentes. La plastificación empleando PVA como único plastificante requiere de la incorporación de cantidades importantes, que supera en algunos casos el 50% p/p. Algunos polímeros de alto peso molecular pueden actuar también como plastificantes,

ya que por su baja movilidad se reduce el proceso de migración [3].

Es por esto que en este trabajo se reemplaza parte del PVA por un poliuretano de muy baja temperatura de transición vítrea, de tal manera que pueda actuar como plastificante en pequeñas cantidades y lograr películas conteniendo como mínimo 70% p/p de almidón. Las películas obtenidas se proponen como recubrimiento para alimentos, por lo cual interesan particularmente ciertas propiedades que se presentan a continuación.

2. Metodología

2.1. Materiales

Se empleó almidón de maíz (Maizena, Unilever, Argentina), PVA (PM 13.000-23.000, 98% hidrolizado, Sigma-Aldrich, Argentina) y un poliuretano sintetizado a base de diisocianato de difenilmetano hidrogenado (H_{12}MDI , Desmodur W, Bayer) y polipropilenglicol, M_n 2000 (PPG 2000, Voranol 2120, Dow).

2. 2. Métodos

2. 2. 1. Preparación de las dispersiones acuosas y películas

La dispersión de almidón gelatinizado se preparó a partir de almidón en polvo al 3% en agua a 90°C durante 1 hora con agitación magnética.

La dispersión acuosa de poliuretano se sintetizó siguiendo la técnica del prepolímero [4], empleando en este caso un polioli de peso molecular 2000 (PPG2000).

El PVA se disolvió en agua a 90 °C durante 24 horas con agitación magnética.

A la dispersión acuosa de poliuretano se le adicionó mediante goteo constante, la solución acuosa de PVA y la dispersión de almidón. La dispersión obtenida se dejó agitando por 30 minutos. Las dispersiones acuosas fueron depositadas en placas niveladas de Teflon® y se dejó evaporar el agua a 25°C. La película así formada se retiró y cortó para los diferentes ensayos.

Las películas fueron preparadas conteniendo 70% p/p de almidón y 30% p/p de los polímeros plastificantes PVA y PU en relaciones variables. En este trabajo se discuten los resultados de los sistemas (Almidón/PVA/PU): 70:25:05; 70:20:10 y 70:15:15.

2. 2. 2. Espectroscopia FTIR

Los espectros FTIR de transmisión y ATR fueron tomados con un espectrofotómetro Nicolet 380, entre 4000 y 650 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y 64 barridos. Los espectros de ATR fueron corregidos acordeamente.

2. 2. 3. Calorimetría diferencial de barrido modulada

Las curvas DSC modulada se obtuvieron empleando un calorímetro DSC Q 200 con N₂ como gas de purga con un caudal de 30 ml.min⁻¹, una velocidad de calentamiento de 2,5°C.min⁻¹, una modulación sinusoidal con amplitud de 1°C y un período de 60 s. El rango de temperatura fue de temperatura ambiente a 150°C. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron empleando el punto de inflexión en la señal de flujo de calor reversible (FCR).

2. 2. 4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de los materiales se llevó a cabo con un equipo Shimadzu TGA-50. Los estudios se realizaron en modo dinámico a una velocidad de calentamiento de 30°C.min⁻¹ desde 20°C hasta 550°C, bajo una atmósfera inerte de N₂ con un caudal de 30 ml.min⁻¹. Se determinó la temperatura inicial de descomposición (TDI) y el porcentaje de agua residual y masa remanente a 540 °C.

2. 2. 5. Propiedades mecánicas de tracción

Para este ensayo se utilizaron muestras de películas de 6 mm × 30 mm. Se analizaron los perfiles de las curvas de tensión-deformación obtenidos con un equipo de análisis mecánico dinámico DMA TA Instruments-Q800 (New Castle, DE, USA), equipado con pinzas de tensión. Uno de los extremos estaba unido a una pinza móvil mientras que el otro extremo se mantuvo fijo. Se trabajó a 25°C, con una precarga

de 2 N y una rampa constante de fuerza de 0,9 N.min⁻¹ que fue aplicada hasta la ruptura del film.

Al menos se registraron cinco replicados de cada muestra estudiada.

Según Mancini *et al.* [5] y Del Nobile *et al.* [6], el modelo matemático capaz de describir la curva de tensión-deformación completa es:

$$\sigma_T = E_C \varepsilon_T e^{\varepsilon_T K} \quad (1)$$

donde ε_T y σ_T (MPa) son la deformación verdadera y la tensión verdadera, E_C (MPa) es el modulo elástico (la tangente de la curva tensión-deformación en el origen), y K es una constante utilizada como parámetro de ajuste.

2. 2. 6. Permeabilidad al vapor de agua

El coeficiente de permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas fue determinado gravimétricamente a 13°C según el método de ensayo ASTM E96-95 (Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials), utilizando celdas con una superficie libre para el pasaje del vapor de 18,85 cm². En el interior de las celdas se utilizó como desecante sílica gel. Las celdas fueron colocadas dentro de un desecador mantenido una humedad relativa constante de aproximadamente 80%. Las celdas, una vez alcanzado el equilibrio, fueron pesadas diariamente, con balanza analítica durante siete días.

2. 2. 7. Análisis de difracción de rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X de las películas se realizó un equipo PANalytical, modelo X'Pert PRO. Las muestras fueron irradiadas con radiación Cu K α de 1,5403 Å usando 40 mA y 40 kV. Los difractogramas se obtuvieron en el rango de 3-40°/2 θ con una velocidad de barrido de 0,0044°/s.

3. Resultados y Discusión

3. 1. Espectroscopia FT-IR

El espectro del almidón muestra bandas típicas por debajo de los 1500 cm⁻¹ (no mostrado), en donde las vibraciones de las moléculas de glucosa dominan [7]. Estas bandas se atribuyen a la contribución de tres modos de vibración principales: stretching C-O, deformación C-O-H y bending.

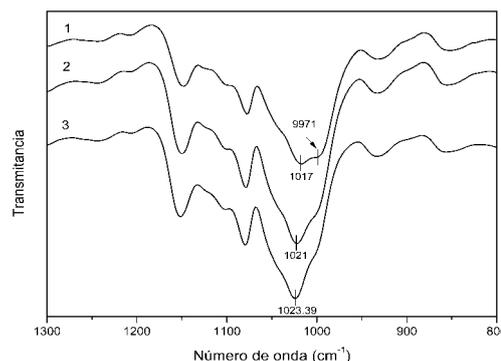


Figura 1. Espectros FTIR de películas almidón/PVA 70/30 (1), almidón/PVA/PU 70/25/5 (2) y almidón/PVA/PU 70/15/15 (3) en la región de la banda de C-O.

En la región C-O hay un incremento de la intensidad de la banda a 1022 cm^{-1} lo que indica una zona de características más amorfas y evidencia la plastificación de las mezclas cuando se incluye PU (ver propiedades mecánicas), lo cual refuerza la teoría de que las cadenas de PU modifican las propiedades de los enlaces de hidrógeno (Fig. 1).

Los cambios de intensidad y posición de las bandas de los espectros FTIR observados sugieren que existen interacciones de las cadenas de PU con los grupos -OH del almidón y del PVA, lo que contribuye a la miscibilidad de los componentes de la mezcla [8].

3. 2. Calorimetría diferencial de barrido modulada

La curva de flujo de calor reversible (FCR) de la mezcla almidón/PVA presenta dos transiciones vítreas (T_g) a 79 °C y 56 °C (flechas en Fig. 2 curva (a)) que corresponden a almidón puro [9] y PVA [10]. El comportamiento térmico de mezclas sin plastificar de almidón y PVA con diferentes composiciones fue descrito por Moneam *et al.* [11] utilizando DSC convencional, encontrando solo una T_g cercana a la del almidón, por lo que se sugiere la existencia de compatibilidad. Sin embargo, en nuestro caso, utilizando mDSC, se logró una mayor sensibilidad y resolución que con DSC convencional, encontrando además de la T_g mencionada por Moneam *et al.* [11] una segunda T_g más débil cercana a la del PVA, lo que indicaría una miscibilidad limitada de los componentes.

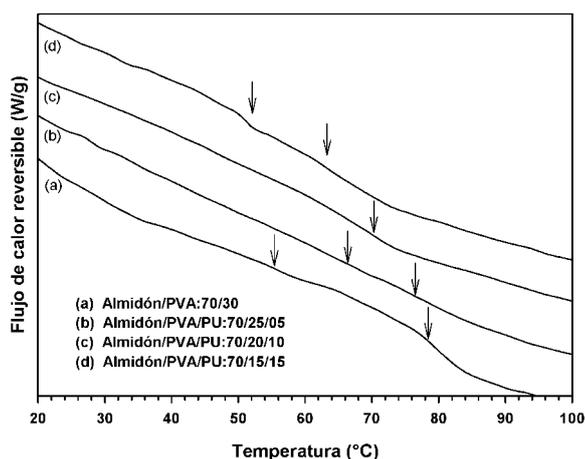


Figura 2. Flujo de calor reversible para las películas de diferentes composiciones.

La curva para 70/25/5 muestra dos señales débiles alrededor de 77 °C y 65 °C , relacionadas con la T_g del almidón, pero no se observa ninguna señal asociada al PVA. Las cadenas de poliuretano (PU) podrían provocar la ruptura de los enlaces entre el almidón y el PVA, y la formación a su vez de nuevos enlaces que llevarían a una mayor compatibilidad entre las fases de almidón y PVA debido a la gran movilidad de las cadenas de PU.

Cuando se agrega 10 % p/p de PU, aparece una T_g centrada en 70 °C con un hombro a 65 °C . Las curvas 70/15/15 muestran también una transición centrada en 64 °C y otra a 51 °C . Estos resultados indicarían que las

cadenas de PU están modificando las interacciones y plastificado efectivamente las mezclas.

3. 3. Análisis termogravimétrico (TGA)

La Tabla 1 muestra el agua residual, la temperatura inicial de descomposición (TDI) y el residuo final a 540 °C . Puede observarse que al reemplazar parte del PVA por PU, hay un ligero descenso en el agua residual, debido a la baja hidrofiliidad del PU. Un comportamiento similar fue observado por Lu *et al.* [12]. La TDI y el residuo a 540 °C se mantienen prácticamente constantes dentro del error experimental.

Tabla 1. Agua residual, temperatura inicial de descomposición (TDI) y residuo final a 540 °C para los sistemas estudiados.

Composición de películas	Agua residual (% p/p)	TDI ($^{\circ}\text{C}$)*	Residuo [#] (% p/p)
70/30	10,1	235,5	14,5
70/25/5	9,8	240,0	17,2
70/20/10	8,7	236,0	15,3
70/15/15	8,5	236,5	15,4

*IDT: luego de perder el agua residual

#Residuo a 540 °C .

3. 4. Propiedades mecánicas de tracción

La relación entre tensión y deformación, que corresponde al módulo elástico, se ve afectada por un término exponencial que actúa como un factor de amortiguación [6]. El parámetro E_c (Ec. 1) puede ser estimado, lo que permite caracterizar la región elástica de las curvas. El ajuste obtenido para todos los casos fue satisfactorio.

Las películas de Almidón/PVA 70/30 mostraron un valor de tensión a 25 °C de alrededor de 20 MPa. La incorporación de PU disminuyó ligeramente la tensión máxima como era de esperar.

La Fig. 3 muestra el módulo elástico (E_c) obtenido a partir de la Ec. 1 para todas las muestras ensayadas a 25 °C . La incorporación de PU disminuye los valores de E_c , indicando nuevamente que este componente actúa como un plastificante efectivo.

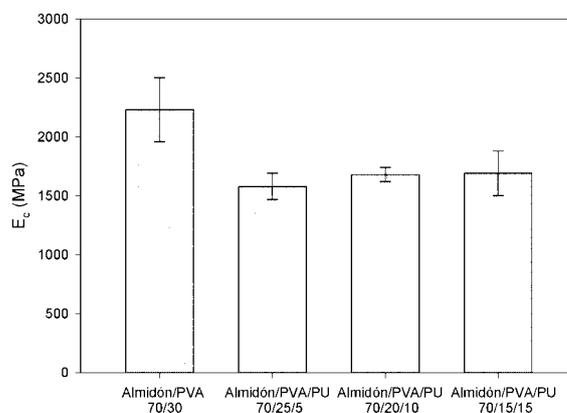


Figura 3. Módulo elástico, E_c , de películas almidón/PVA 70/30 y almidón/PVA/PU con composiciones: 70/25/5, 70/20/10 y 70/15/15.

3. 5. Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

La permeabilidad al vapor de agua de todas las películas se encuentra alrededor de $0,08 (\pm 0,02) \cdot 10^{-11} \text{ gs}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Este valor es mucho menor que el informado por García *et al.* [13] para almidón puro gelatinizado ($17,66 \pm 2,97) \cdot 10^{-11} \text{ gs}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. El agregado de PVA (y PU) genera un camino tortuoso para las moléculas de agua que intentan hacerse camino, como han reportado otros autores [14].

El PU preparado en este trabajo es un polímero de base acuosa, y por lo tanto hidrofílico al igual que el almidón. El hecho de reemplazar el 30% de las mezclas por PVA o una mezcla de PVA/PU no genera grandes cambios en la hidrofiliidad del sistema y los valores de WVP se mantienen en valores similares.

3. 6. Análisis de difracción de rayos-X.

Los espectros de difracción de rayos-X (XRD) de las mezclas preparadas en este trabajo se muestran en la Fig. 4.

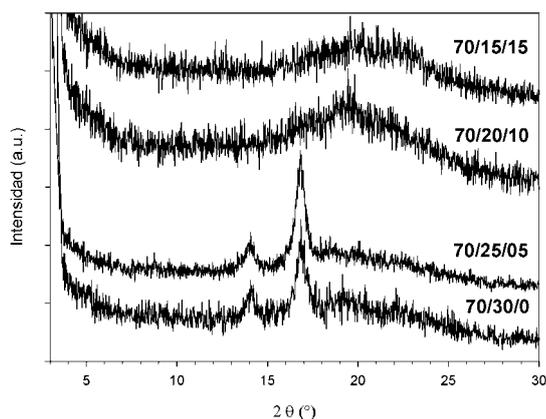


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X para películas almidón/PVA/PU.

En el almidón gelatinizado las cadenas glucosídicas están mayormente en estado amorfo (baja cristalinidad) y los patrones de difracción de rayos-X muestran altos niveles de ruido [15]. Según Wu *et al.* [16], los espectros XRD del almidón de maíz presentan picos a $14,88; 17,08; 17,98; 19,98$ y $22,78^\circ$. Los espectros para las mezclas almidón/PVA:70/30 y almidón/PVA/PU:70/25/5 muestran picos a 14° y 17° aproximadamente, pero los espectros para almidón/PVA/PU:70/20/10 y almidón/PVA/PU:70/15/15 no muestran picos, lo que indicaría cambios en la cristalinidad y/o en la estructura al aumentar el contenido de PU.

4. Conclusiones

El agregado de pequeñas cantidades de PU (menos de 15 % en peso), cambia significativamente las propiedades de la mezcla de almidón gelatinizado y PVA debido a las interacciones de los tres componentes a través de enlaces puente de hidrógeno. Las mezclas resultantes dan películas con una fase continua y mejores propiedades físicas. Los estudios de difracción de rayos-X muestran que la cristalinidad de las mezclas disminuye a partir de la incorporación de PU del 10% en peso.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la CIC, CONICET y a la ANPCyT (PICT 2011- 0238) por el apoyo económico.

Referencias

- [1] R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G. B. Christie, G. T. Lonergan. *Polym. Test.* **23** (2004), 17-27.
- [2] M. A. Khan, S. K. Bhattacharia, M. A. Kader, K. Bahari. *Carbohydr. Polym.* **63** (2006), 500-506.
- [3] G. A. Pedersen, L. K. Jensen, A. Fankhauser, S. Biedermann, J. H. Petersen, B. Fabech. *Food Adit. Contam.* **25** (2008), 503-510.
- [4] O. R. Pardini, J. I. Amalvy. *J. Appl. Polym. Sci.* **107** (2008), 1207-1214.
- [5] M. Mancini, M. Moresi, R. Rancini. *J. Food Eng.* **39** (1999), 369-378.
- [6] M. A. Del Nobile, S. Chillo, A. Mentana, A. Baiano. *J. Food Eng.* **78** (2007), 978-98.
- [7] R. Kizil, J. Irudayaraj, K. Seetharaman. *J. Agric. Food Chem.* **50** (2002), 3912-3918.
- [8] M. F. Benmerad, S. Djadoun, Z. A. Alothman, T. Aouak. *J. Appl. Polym. Sci.* **119** (2011), 173-182.
- [9] Z. Zhong, S. X. Sun. *J. Food Eng.* **69** (2005), 453-459.
- [10] T. M. C. Maria, R. A. de Carvalho, P. J. A. Sobral, A. M. B. Q. Habitante, J. Solorza-Feria. *J. Food Eng.* **87** (2008), 191-199.
- [11] Y. K. A. Moneam, H. A. A. Sakr, H. E. Ali, S. A. Khalil, A. W. M. El-Naggar. *Int. J. ChemTech. Res.* **6** (2014), 2583-2597.
- [12] Y. Lu, L. Tighzert, F. Berzin, S. Rondot. *Carbohydr. Polym.* **61** (2005), 174-182.
- [13] M. A. García, A. Pinotti, M. N. Martino, N. E. Zaritzky, *Edible Films and Coatings for Food Applications*. M. E. Embuscado, K. C. Huber (eds.), 1ra edición (2009), 169-209.
- [14] B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, A. A. Entezami. *Industrial Crops Prod.* **33** (2010), 229-235.
- [15] K. Frost, D. Kaminski, G. Kirwan, E. Lascaris, R. Shanks. *Carbohydr. Polym.* **78** (2009), 543-548.
- [16] Y. P. Wu, M. Q. Ji, Q. Qi, Y. Q. Wang, L. Q. Zhang. *Macromol. Rapid Commun.* **25** (2004), 565-570.