

Estudio de mezclas biodegradable de poli (butilen adipato-co-tereftalato) y almidón para aplicaciones alimenticias

Sasha Solorzano¹, Iván Restrepo

1: CIPA, Centro de Investigación de Polímeros Avanzados, Beltrán Mathieu 224, Piso 2, Concepción, Chile.

2: UDT, Unidad de Desarrollo Tecnológico, Avda. Cordillera 2634, Coronel, Chile

* s.solorzano@cipachile.cl

Resumen

Se realizó la mezcla de polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT) con 3 arcillas comerciales (15A, 20A, 30B) con el fin de mejorar las propiedades barreras. El costo del PBAT es alto para sustituir a los polímeros que son utilizados para aplicaciones alimenticias. Por ende, se hace necesario disminuir su costo añadiendo polímeros de bajo costo y alta disponibilidad, tal como el almidón. Se realizaron mezclas PBAT con almidón termoplástico (ATP) en una proporción 50:47:3 (PBAT:ATP:nanoarcilla). Primeramente se realizó la termoplastificación del almidón con agua y glicerol, en conjunto con la arcilla, y se utiliza la energía microondas para dicho proceso. Al realizar la plastificación del almidón se genera la destrucción de la fase cristalina del almidón, y el material al ser amorfo mejora la interacción entre las fases al mezclarlo con el PBAT, al igual que la exfoliación de las arcillas, mejorando así las propiedades mecánicas del material.

Palabras Clave: almidón termoplástico, nanoarcilla.

Sesión: polímeros nanoestructurados y nanocompuestos.

1 INTRODUCCIÓN

La principal función de un empaque alimenticio es proteger el alimento durante el almacenamiento y transporte, además de extender su vida útil. Pero para que el empaque alimenticio sea útil se necesita que presente buenas propiedades mecánicas, ópticas y propiedades barreras a CO₂, H₂O, y otras sustancias volátiles como sabores, olores (Rhim 2013). Más del 40% de la producción de plásticos está destinada a empaques alimenticios; y actualmente las regulaciones ambientales están siendo orientadas a la utilización de materiales que ayuden a preservar el medio ambiente y puedan luego de su vida útil ser biodegradables bajo ciertas condiciones. Así los biopolímeros han surgido como alternativa para sustituir a los polímeros sintéticos sobretodo en aplicaciones de corta duración. Uno de los polímeros de bajo costo y alta disponibilidad es el almidón; sin embargo el mismo presenta pobre propiedades mecánicas, ópticas, es higroscópico, entre otras. La adición de plastificantes y la plastificación del almidón incrementa la flexibilidad de las cadenas al reducir las interacciones moleculares entre las mismas (Mali, 2005). Sin embargo, los plastificantes como el glicerol, y sorbitol son hidrofílicos, aumentando así la sensibilidad del film y su inestabilidad bajo condiciones relativas de humedad (Müller, 2005). Así la mezcla de almidón con polímeros tanto biodegradables como commodities ha surgido como alternativa para realizar formulaciones biodegradables

a bajo costo. Uno de los polímeros biodegradables que presenta buenas propiedades es el polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT) el cual tiene características comparables a un PEBD. Así algunos autores han realizado el estudio de éste poliéster con almidón (Avérous, 2004), (Ren, 2009), siendo dicha mezcla incompatible, encontrando que al adicionar almidón las propiedades decaen considerablemente. Por lo tanto, una de las alternativas exploradas en el presente trabajo es realizar la termoplastificación añadiendo arcillas comerciales modificadas químicamente que aumenten así las propiedades del almidón termoplástico y al mezclarlos con el PBAT presenten buenas propiedades para así utilizarlas en empaques alimenticios.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Primeramente se realizaron las mezclas PBAT con las nanoarcillas comerciales utilizando como plastificante polietilenglicol en una proporción 94/3/3. Posteriormente, para las mezclas con almidón en primera instancia se realizó la termoplastificación del almidón en un equipo microondas marca Panasonic a 360 W por 2 min, en una proporción 60/20/20 almidón, agua y glicerol respectivamente, añadiendo en este paso las arcillas comerciales en una proporción del 3% de la mezcla final compuesta por el PBAT y el almidón termoplástico. Posteriormente se realizó la mezcla del PBAT con el ATP/nanoarcilla en un reómetro de torque, en una proporción 60/37/3.

2.1 Materiales

El almidón utilizado en el presente trabajo se obtuvo a partir de la extracción de papas de descarte, las cuales no pasaban los estándares para consumo alimenticio, el cual fue caracterizado por la Norma ISO 6647:87, y presentó un contenido de amilosa de 21,2% y amilopectina de 78,8%. El polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT) fue obtenido por BASF, y su nombre comercial es Ecoflex F BX 7011. Además de glicerol, y polietilenglicol de Sigma Aldrich. Las arcillas comerciales corresponden a las cloisitas 15, 20 y 30B Southern Clay products.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primeramente se realizó la caracterización de las mezclas con PBAT con los distintos tipos de arcilla comercial, encontrando que no habían diferencias significativas en el comportamiento térmico del material independientemente del tipo de arcilla utilizada, en la Figura 1, se puede observar el estudio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y en la Figura 2, el análisis termogravimétrico (TGA). Estos resultados son comparables a los obtenidos por Fukushima (Fukushima, 2012).

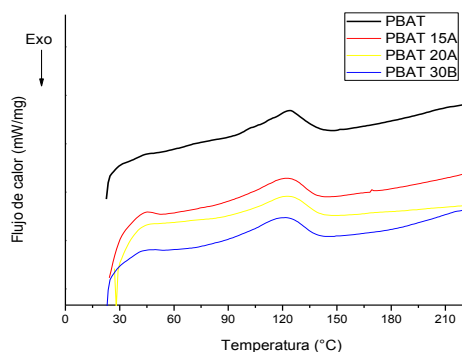


Figura 1: Calorimetría Diferencial de Barrido de las mezclas PBAT con nanoarcillas comerciales.

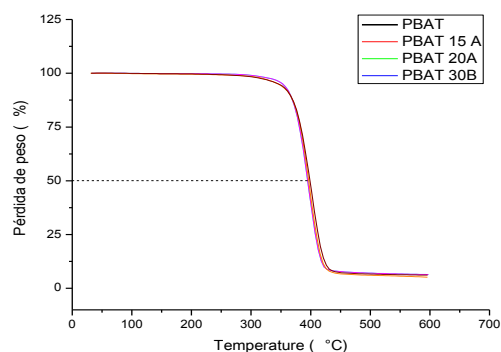


Figura 2: Análisis termogravimétrico de las mezclas PBAT con nanoarcillas comerciales.

En las Figuras 3 y 4 se pueden observar el Módulo de Young y la deformación a ruptura, contrariamente a lo reportado por la literatura, en el presente caso de estudio el módulo disminuyó ligeramente al añadirle las nanoarcillas, lo cual podría estar atribuido al efecto del plastificante en la mezcla. Adicionalmente no se observan diferencias significativas entre los tres tipos de nanoarcillas comerciales utilizados. Con respecto a la deformación a ruptura, la misma disminuye ligeramente, lo cual está atribuido al efecto de las arcillas y su distribución en la matriz de PBAT, siendo esto comparable a los estudios reportados (Fukushima, 2012) (Bordes, 2009). Esta distribución fue corroborada por medio de la microscopía de transmisión Figura 5, en donde se observan las arcillas intercaladas en la matriz con presencia de poca exfoliación, siendo esto una condición para que exista una mejora en las propiedades de las mezclas.

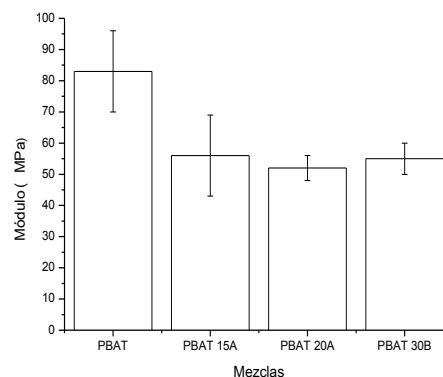


Figura 3: Módulo de Young de las mezclas PBAT con nanoarcillas comerciales.

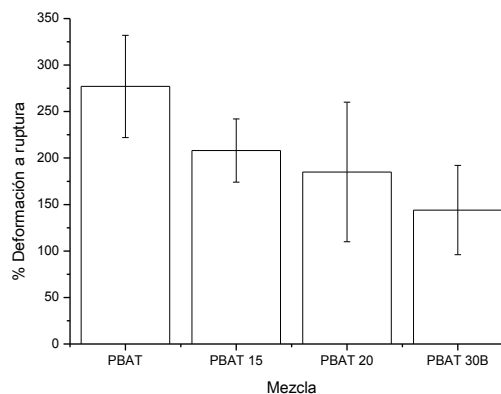


Figura 4: Deformación a ruptura de las mezclas PBAT con nanoarcillas comerciales.

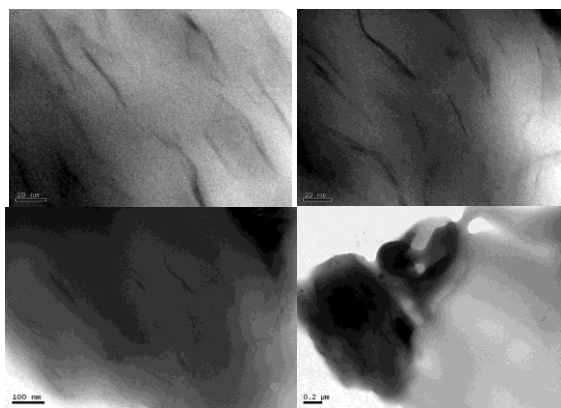


Figura 5: Microscopía Electrónica de Transmisión TEM de PBAT con nanoarcilla 30B.

Las mezclas PBAT con almidón y nanoarcillas fueron caracterizadas por medio del análisis térmico. En la calorimetría diferencial de barrido se observa que la fusión está dominada por el componente mayoritario de la mezcla PBAT, no se observan diferencias significativas con la adición del almidón y de las arcillas. Tal como es de esperarse, en el análisis termogravimétrico se observa una pérdida de humedad de 3% en las mezclas PBAT/ATP, posteriormente la descomposición del almidón a los 280°C, también se observa que la estabilidad de la mezcla disminuye con la adición del almidón, ya que la descomposición térmica del PBAT se alcanza a los 360°C. Por otro lado, el porcentaje de ceniza del PBAT y las mezclas con cloisita 15A y 30B es del 7%; en cambio, para la mezcla con cloisita 20A es del 15%, lo cual podría estar atribuido a presencia de sales minerales y a la diferencia en el tipo de arcilla. Esta disminución de las propiedades en general, tanto en el comportamiento térmico, mecánico y morfológico está atribuida a la adición de almidón, el cual deteriora las propiedades del polímero debido a la poca miscibilidad termodinámica entre las fases de ambos polímeros. El almidón termoplástico por otro lado, también presenta pobres propiedades teniendo un comportamiento frágil. Estas observaciones son congruentes con las obtenidas por Brandelero (Brandelero, 2011).

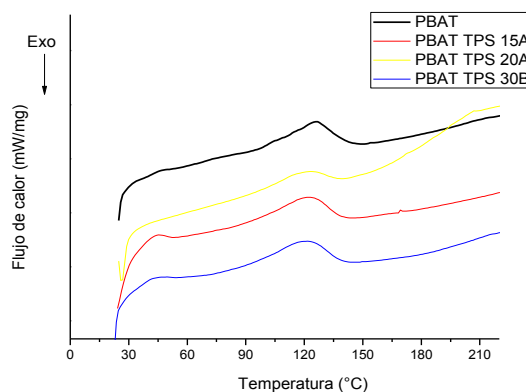


Figura 6: Calorimetría Diferencial de Barrido de las mezclas PBAT almidón termoplástico con nanoarcillas comerciales.

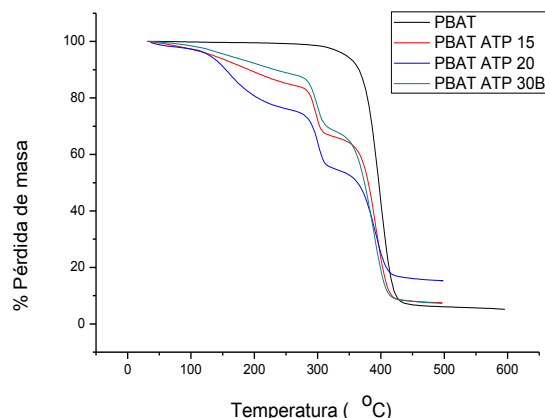


Figura 7: Análisis termogravimétrico de las mezclas PBAT con nanoarcillas comerciales.

Al comparar las propiedades mecánicas de la mezcla de PBAT al añadir almidón y arcilla se observa que hay un aumento de la rigidez de las mismas, dicho efecto es más significativo con la arcilla 20A ya que para las arcillas 30B y 15 se observa que el módulo es comparable con el PBAT. En cambio al comparar la deformación a ruptura se observa que para las mezclas 15 y 20 hay una disminución de la misma, siendo éste el comportamiento esperado, pero para la arcilla 30B se observa un aumento de la deformación a ruptura lo cual podría estar atribuido a una mejor compatibilidad entre las fases del sistema. Si se realiza difracción de rayos X para esta mezcla, se observa la desaparición de los planos de la estructura cristalina del la nanoarcilla siendo esto un indicativo de la exfoliación de la nanoarcilla en la matriz. Esta mezcla biodegradable se recomendaría para aplicaciones de soplado, en donde se tendrían buenas propiedades mecánicas, ópticas y de permeabilidad

además de un menor costo por el alto contenido de almidón de las mezclas.

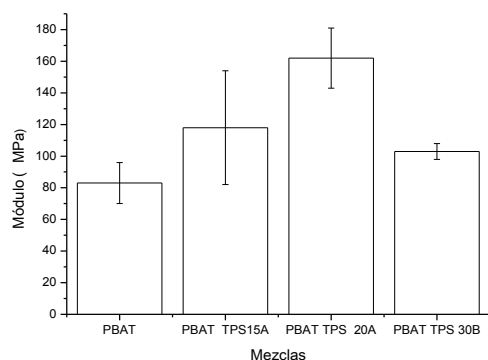


Figura 8: Módulo de Young para las mezclas PBAT con almidón termoplástico con las nanoarcillas comerciales.

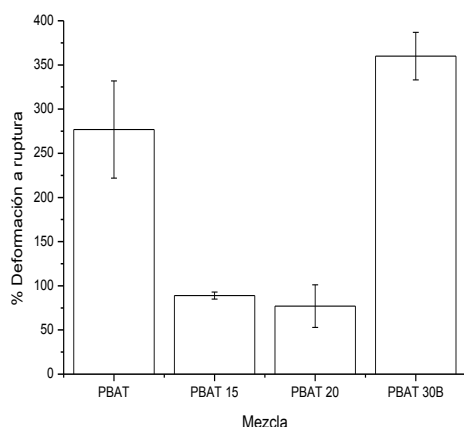


Figura 9: Porcentaje de deformación de las mezclas PBAT TPS con las nanoarcillas comerciales.

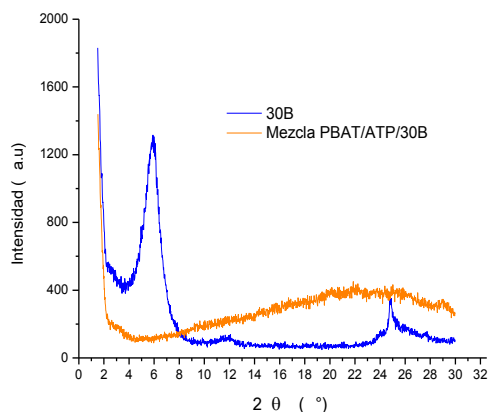


Figura 10: Difracción de la mezcla PBAT TPS 30B con respecto a la arcilla 30B

4 CONCLUSIONES

Al añadir nanoarcillas comerciales al PBAT no se observan diferencias significativas con respecto al

comportamiento térmico; en cambio, en las propiedades mecánicas se observa una ligera disminución del módulo y de la deformación a ruptura. Al añadir almidón a la mezcla se disminuyen sus propiedades térmicas, pero la mezcla con la nanoarcilla 30B se observan propiedades mecánicas comparables con el PBAT sin añadir almidón.

5 AGRADECIMIENTOS

Se agradece al proyecto ACE-05 “*Development of antimicrobial biodegradable nanocomposites to be used in the agricultural industry and food packaging*”.

6 REFERENCIAS

- AVÉROUS, L., & BOQUILLON, N. Biocomposites based on starch plasticized: Thermal and mechanical behaviors. *Carbohydrate Polymers*, 56, 111–122, 2004.
- BORDES, P., POLLET, E., & AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34, 125–155, 2009.
- BRANDELERO, R. P. H., GROSSMANN, M. V. E., & YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1344–1350, 2011.
- FUKUSHIMA, k., WU, M.H., BOCCHINI, S., RASYIDA, A., & YANG, M.C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. *Materials Science and Engineering C*, 32, 1331–1351, 2012.
- MALI, S., SAKANAKA, L. S., YAMASHITA, F., & GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, 60(3), 283–289, 2005.
- MÜLLER, C. M. O., YAMASHITA, F., & LAURINDO, J. B. (2008). Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, 72(1), 82–87, 2005.
- REN, J., FU, H., REN, T., & YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymer*, 77(3), 576–582, 2009.
- RHIM, J.W., PARK, H.M., & HA, C.S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008>