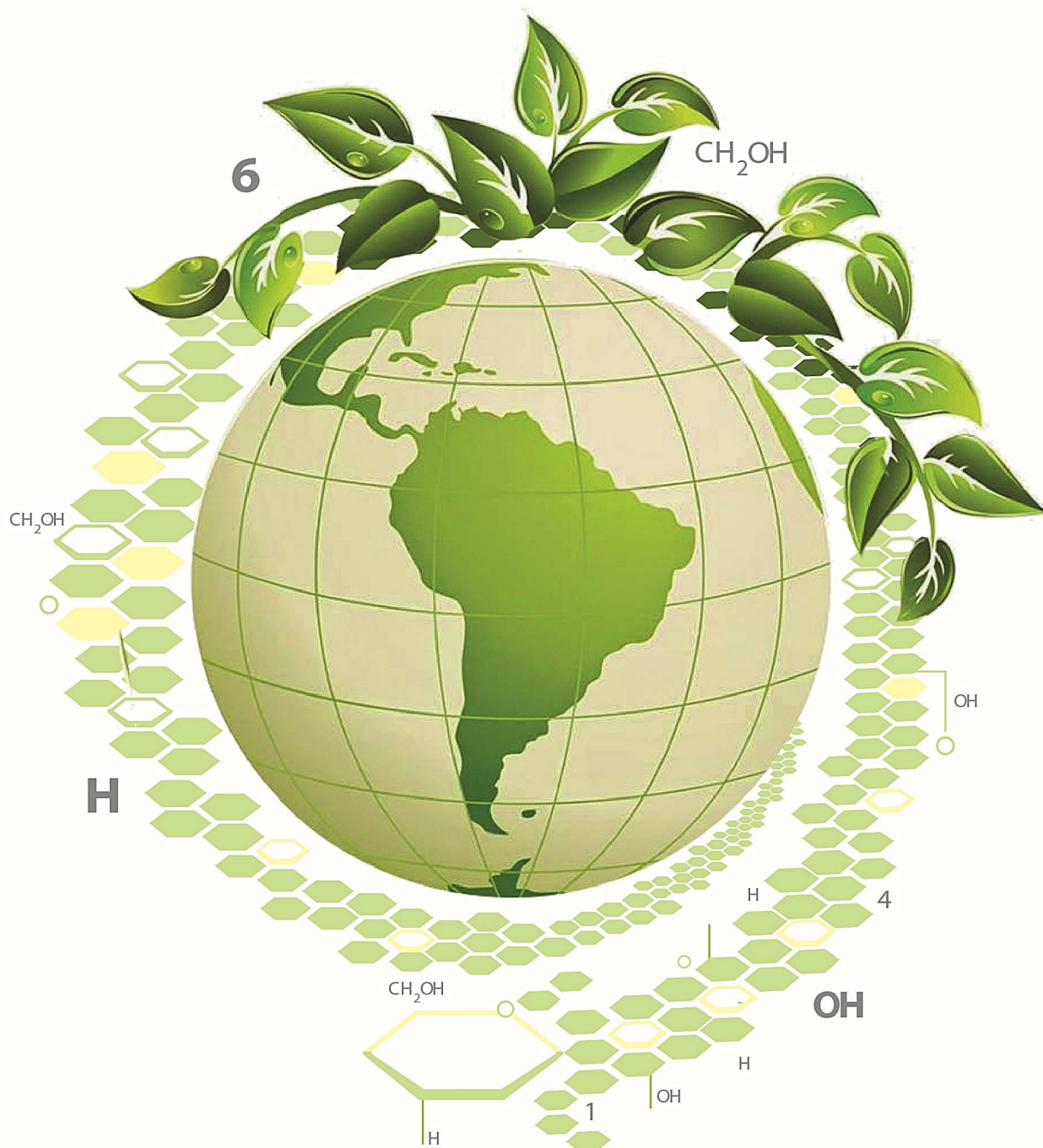


# Desarrollo de nanocompuestos basados en almidón termoplástico a escala planta piloto.

*Ing. María Paula Guarás*



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

*Facultad de Ingeniería*



---

I N T E R M A

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MATERIALES

# Desarrollo de nanocompuestos basados en almidón termoplástico a escala planta piloto

---

Ing. María Paula Guarás

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR POR EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE  
MATERIALES

Grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos (CoMP), Instituto de Investigaciones en Ciencia  
y Tecnología de Materiales (INTEMA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas  
(CONICET)

**Director: Dr. Leandro Nicolás Ludueña**

[Pick the date]

**Co-Directora: Dra. Vera Alejandra Alvarez**

*Mar del Plata, 12 de Marzo de 2018*

*“La familia es la base de la sociedad y el lugar  
donde las personas aprenden por vez primera  
los valores que les guían durante toda su vida”*

*Juan Pablo II.*

*A mis padres*

## Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecerle a mis directores Vera y Leandro, que son mis padres de la ciencia y los quiero muchísimo. Luego de ser los directores de mi tesis de grado, confiaron en mí para continuar creciendo en este hermoso camino de la investigación. Fue increíble como siempre velaron por mí para que continúe trabajando junto a ellos, enriqueciendo mi conocimiento científico, y trabajando siempre desde la humildad y auto-superación. No me alcanzan las palabras para agradecerles todo lo que me enseñaron e hicieron por mí, no solo académicamente, sino en el ámbito personal. Soy afortunada de trabajar con ellos.

Al grupo de Materiales Compuestos de Matriz Termoplástica perteneciente a INTEMA, viejo CoMP, o como nos gusta llamarnos "*Compianos*". En primer lugar a Eve y Toby, quienes comenzaron trabajando conmigo desde muy pequeños ya hace varios años y hoy en día forjamos una hermosa amistad. Andrés y Meli, quienes contribuyeron en la realización de ensayos y siempre me ayudaron cuando lo necesite. Mati, quien me brindó herramientas desde mis comienzos en el grupo aportando conocimiento esencial sobre el procesamiento e ingeniería de materiales. Tomy, que más de una vez no dudo un segundo en sentarse al lado mío para ayudarme a explicar mis resultados desde su gran conocimiento en almidón. Romi que siempre estuvo pendiente de lo que me pasaba y de lo que necesitaba, desde la sencillez que la caracteriza. Jime, Dani, Mery, Lau y Vane por ser tan buenas compañeras y compartir tantos momentos lindos que hicieron siempre más ameno nuestro trabajo. Me siento privilegiada de ser parte de este hermoso grupo de trabajo y los quiero muchísimo a todos. Cada uno sabe lo importante que fueron para mí en este camino recorrido.

Agradezco a la División Polímeros perteneciente a INTEMA, quienes me facilitaron el uso de equipos necesarios para realizar gran parte de los ensayos de mi tesis.

A mis padres, que siempre confiaron en mí, que creyeron en todo momento en mi potencial y por sobre todo que siempre me apoyaron en todo lo que me propuse en la vida. Por haberme enseñado a vivir desde la humildad y por haberme inculcado hermosos valores. Los amo con todo mi corazón.

A mis hermanos, cuñadas y sobrinos/as, quienes con sus palabras, consejos y contención siempre me apoyaron a seguir adelante. No hay duda que son personas muy importantes en mi vida, mi familia, mi pilar, sin dudas lo más valioso que tengo en esta vida. A Ceci, Gi, Mauri y Mirta por siempre estar cuando lo necesité. Ceci sos como una segunda mamá, te agradezco por esas charlas sinceras y cómplices, por esos consejos que siempre fueron de mucha ayuda.

A mis tíos y primos, y sus respectivas familias, que son muchos por cierto, quienes siempre de una manera u otra esta pendientes de mi y siempre me dan fuerzas. Los quiero muchísimo.

A mis mejores amigos Facu y Pepo, por ese aguante incondicional. Durante todo el proceso de escritura estuvieron siempre ahí, no me dejaron sola un solo momento, mateamos, me cocinaron y hasta me ayudaron con la limpieza de mi hogar. Esas actitudes y la calidad de persona que son otro de los valores tan preciados que tengo en esta vida. No me falten nunca los quiero con todo mi corazón.

A mi amor, Esteban. Nos conocimos en plena escritura de tesis. Sin duda si me aguantaste y contuviste en el estado más profundo de histeria y nervios, esta es una historia de amor que claramente se las trae. Te amo mi amor infinitas gracias por todo.

A mis amigas, Bren, Gi, Coka, Pato, Caro por esos jueves de chicas que tanta alegría traen a mi corazón. Contagian alegría constantemente más allá de los problemas que puedan



llegar a tener. Son amigas realmente de oro gracias por esa dosis de risas que me llenan el corazón cada vez que las veo.

Agradezco a “Las Mismas de Siempre”, Gi, Bren, Coka, Tefi, Pame, Mika, Colo, Paulita, por compartir esa hermosa pasión que es Aldosivi. Sin dudas una de mis más lindas y sanas pasiones, es un placer compartirlo con ustedes. Gracias por el aguante de siempre, las quiero con todo mi alma.

Lu y Juli, no podría olvidarme de ustedes, mis compañeras de carrera y mis amigas, quienes quizás más me entienden en mis momentos de estrés laboral y a las que aunque no vea seguido sé que siempre están, que es una amistad inquebrantable más allá de la distancia.

Lola, mi amiguita rockera, mi distención. Gracias por siempre recibirme con esa buena onda y alegría que te caracteriza cada vez que me iba de “retiro espiritual” a Tandil. Te quiero tanto amiga. Y a Muri, que la conozco gracias a Lolita y que es la responsable de las hermosas portadas de esta tesis.

A las siguientes instituciones por el soporte financiero: CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) a través de la beca de finalización de doctorado. , a la ANPCyT (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica) por la beca de inicio de doctorado a través del proyecto FSNano 004, al INTEMA (Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales) por la disponibilidad de equipamiento para la realización de ensayos y a la UNMdP (Universidad Nacional de Mar del Plata).

## Índice de Contenidos

|  |    |
|--|----|
| Índice de Contenidos.....  | 0  |
| Listado de Abreviaturas.....   | 4  |
| Resumen.....   | 5  |
| Abstract .....   | 8  |
| 1. Introducción .....  | 10 |
| 1.1. Evolución de los polímeros convencionales y su impacto ambiental.....                               | 10 |
| 1.2. Polímeros Biodegradables.....   | 13 |
| 1.3. Almidón utilizado como materia prima principal para la fabricación de polímeros biodegradables..... | 19 |
| 1.4. Modificación de almidón.....  | 22 |
| 1.5. Nanocompuestos .....  | 24 |
| Objetivos de la tesis .....  | 30 |
| 2. Materiales y Métodos .....  | 31 |
| 2.1 Análisis Térmico .....   | 31 |
| 2.1.1 Análisis Termogravimétrico.....  | 31 |
| 2.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.....   | 31 |
| 2.2 Análisis Morfológico .....   | 32 |
| 2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....  | 32 |
| 2.2.2 Microscopía Óptica (MO) .....  | 33 |
| 2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....   | 34 |
| 2.3 Propiedades Mecánicas.....   | 35 |
| 2.4 Absorción de Humedad.....  | 37 |
| 2.6 Permeabilidad al vapor de agua.....  | 37 |
| 2.7 Determinación del Grado de Sustitución .....   | 39 |
| 2.8 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).....                                     | 40 |
| 2.9 Reometría Capilar.....   | 41 |
| 2.10 Ensayo de Biodegradación en suelo.....  | 43 |
| 3. Preparación y caracterización de almidón termoplástico a escala planta piloto .....                   | 45 |
| Resumen.....   | 45 |
| 3.1 Introducción .....   | 47 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.1.1 Estructura del almidón nativo .....   | 47  |
| 3.1.2 Almidón Termoplástico .....   | 50  |
| 3.1.3 Técnicas de Procesamiento .....   | 53  |
| 3.2 Objetivos .....   | 55  |
| 3.3 Materiales y Métodos .....  | 56  |
| 3.3.1 Materiales .....  | 56  |
| 3.3.2 Preparación de almidón termoplástico .....  | 56  |
| 3.3.3 Caracterización .....   | 60  |
| 3.4 Resultados y Discusión .....  | 61  |
| 3.4.1 Análisis morfológico (SEM, DRX): gelatinización, estabilidad de la microestructura y retrogradación .....           | 61  |
| 3.4.2 Análisis Térmico .....  | 67  |
| 3.4.3 Propiedades Mecánicas .....   | 72  |
| 3.4.4 Absorción de Humedad .....  | 75  |
| 3.4.5 Permeabilidad al vapor de agua .....  | 77  |
| 3.5 Conclusiones .....  | 78  |
| 4. Preparación y caracterización de almidón termoplástico modificado a escala planta piloto                               | 81  |
| Resumen .....   | 81  |
| 4.1 Introducción .....  | 82  |
| 4.1.1 Modificación Química de Almidón Nativo .....  | 83  |
| 4.2 Objetivos .....   | 87  |
| 4.3 Preparación de Almidón Nativo Modificado .....  | 88  |
| 4.3.1 Materiales .....  | 88  |
| 4.3.2 Modificación del almidón nativo - Esterificación .....  | 88  |
| 4.3.3 Caracterización .....   | 90  |
| 4.4 Resultados y Discusión .....  | 90  |
| 4.4.1 Cálculo del Grado de Sustitución .....  | 91  |
| 4.4.3 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) .....   | 91  |
| 4.4.4 Análisis Morfológico (SEM, DRX) .....   | 93  |
| 4.4.5 Absorción de Humedad .....  | 96  |
| 4.4.6 Propiedades Térmicas .....  | 97  |
| 4.4.7 Propiedades Mecánicas .....   | 99  |
| 4.5 Conclusión .....  | 100 |
| 5. Preparación y caracterización de nanocompuestos basados en TPS modificado y sin modificar a escala planta piloto ..... | 102 |

|  |     |
|--|-----|
| Resumen.....                                     | 102 |
| 5.1 Introducción .....                           | 104 |
| 5.1.2 Nanotecnología .....                       | 104 |
| 5.1.3 Nanoarcillas.....                          | 105 |
| 5.1.4 Nanocompuestos Poliméricos.....            | 109 |
| 5.2 Objetivos .....                              | 112 |
| 5.3 Preparación de Nanocompuestos .....          | 112 |
| 5.3.1 Materiales .....                           | 112 |
| 5.3.2 Modificación química de bentonita .....    | 113 |
| 5.3.3 Procesamiento de Nanocompuestos .....      | 115 |
| 5.3.4 Caracterización.....                       | 116 |
| 5.4 Resultados y Discusión .....                 | 117 |
| 5.4.1 Caracterización del refuerzo .....         | 117 |
| 5.4.2 Caracterización de Nanocompuestos.....     | 124 |
| 5.5 Biodegradabilidad .....                      | 140 |
| 5.6 Conclusiones.....                            | 141 |
| 6. Procesabilidad y selección de materiales..... | 145 |
| Resumen.....                                     | 145 |
| 6.1 Introducción .....                           | 146 |
| 6.1.1 Reología y procesabilidad del almidón..... | 146 |
| 6.1.2 Técnicas de Procesamiento.....             | 149 |
| 6.2 Objetivos .....                              | 152 |
| 6.3 Materiales y Métodos .....                   | 153 |
| 6.3.1 Materiales .....                           | 153 |
| 6.3.2 Caracterización.....                       | 153 |
| 6.4 Resultados y Discusión .....                 | 153 |
| 6.4.1 Reometría capilar .....                    | 153 |
| 6.4.2 Método de Factores Ponderados.....         | 157 |
| 6.5 Conclusiones.....                            | 160 |
| Conclusiones Generales .....                     | 162 |
| Trabajos a futuro .....                          | 163 |
| Trabajos publicados .....                        | 164 |
| Publicaciones Científicas .....                  | 164 |
| Capítulos de Libro.....                          | 164 |

|   |     |
|---|-----|
| Congresos Nacionales e Internacionales..... | 164 |
| Lista de Figuras y Tablas.....              | 166 |
| Figuras .....                               | 166 |
| Tablas .....                                | 170 |
| Referencias(en orden alfabético).....       | 172 |

## Listado de Abreviaturas

|                |   |
|----------------|---|
| ASTM           | American Society of Testing Materials                       |
| BENT           | Bentonita   |
| CBK            | Cloruro de Benzalconio                                      |
| DRX            | Difracción de Rayos X                                       |
| DS             | Grado de Sustitución  |
| DSC            | Calorimetría Diferencial de Barrido                         |
| E              | Módulo de Young   |
| $\epsilon_r$   | Elongación a la Rotura                                      |
| FTIR           | Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier        |
| GSU            | Número medio de los grupos -OH por unidad de anhidroglucosa |
| HR             | Humedad Relativa  |
| MO             | Microscopía Óptica  |
| MS             | Sustitución Molar   |
| MTPS           | Almidón Termoplástico Modificado                            |
| $\sigma_{max}$ | Tensión Máxima  |
| SEM            | Microscopía Electrónica de Barrido                          |
| Tf             | Temperatura de Fusión                                       |
| Tg             | Temperatura de Transición Vítrea                            |
| TGA            | Análisis Termogravimétrico                                  |
| TPS            | Almidón Termoplástico                                       |
| WVP            | Permeabilidad al vapor de agua                              |



## Resumen

El uso de polímeros capaces de ser degradados por la acción de microorganismos y / o enzimas sin causar efectos nocivos es una estrategia en la gestión de los residuos y cuidado ambiental. El objetivo principal de esta tesis fue obtener nanocompuestos a partir de materias primas provenientes de fuentes naturales totalmente biodegradables mediante un método de procesamiento utilizado habitualmente en la producción de los “*commodities*” en aplicaciones de envases y embalajes.

El almidón es un biopolímero natural, renovable, abundante y de bajo costo. Sin embargo, la estructura del almidón nativo debe ser modificada, ya que su degradación térmica y fusión son procesos que se encuentran solapados. La modificación se realiza procesándolo en presencia de un plastificante bajo ciertas condiciones de temperatura y esfuerzos de corte. Este proceso se denomina gelatinización y el producto resultante se conoce como *almidón termoplástico (TPS)*. En esta tesis se sintetizó TPS mediante extrusión reactiva utilizando una extrusora de doble tornillo a partir de almidón nativo de maíz. Se evaluó el cambio de sus propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas con la temperatura de procesamiento, la formulación del plastificante y el tiempo y la humedad de almacenamiento. No se observaron cambios significativos en la estabilidad térmica, la absorción de humedad ni las propiedades mecánicas del material en función de los parámetros de procesamiento y formulación. Sin embargo, fue posible confirmar la existencia de cristales provenientes de la recristalización de amilosa que afectaron a las propiedades mecánicas del material en función del tiempo de almacenamiento, aumentando su rigidez.

El almidón presenta propiedades mecánicas y de barrera pobres y es susceptible al cambio de propiedades con la humedad ambiente. Se evaluó el uso de dos estrategias para disminuir sus desventajas. Por un lado, el almidón nativo puede ser modificado químicamente produciendo la reacción de almidón nativo con reactivos químicos que introducen nuevos grupos funcionales en función de las propiedades que se desean mejorar. Por otro lado, la incorporación de nano-refuerzos a las mezclas poliméricas produce mejoras en las propiedades

mecánicas y de barrera, con una alta relación desempeño/costo. Otras desventajas del TPS están relacionadas con la alta susceptibilidad a la variación de propiedades con la humedad ambiente y a la evolución de las mismas en el tiempo, lo cual influye en la calidad final del producto. Estas variaciones se atribuyen a la reorganización molecular, que depende tanto de las condiciones de procesamiento como de las de almacenamiento. Las estrategias de modificación química e incorporación de nanoarcillas modificadas plantean una posible solución a estos inconvenientes.

El almidón de maíz se modificó mediante una reacción química en solución de acetona y anhídrido maleico, en la cual se sustituyeron los grupos-OH del almidón por otros grupos de carácter mayormente hidrofóbico. Luego se sintetizó TPS por extrusión reactiva en una extrusora de doble tornillo bajo las condiciones de procesamiento y formulación optimizadas previamente. El producto resultante se denominó MTPS. Se pudo ver que la modificación condujo a una disminución del 49 % en el porcentaje de cristalinidad del material, una disminución del 84 % del módulo de Young y del 85 % en la tensión máxima, con un incremento de la elongación a la rotura del 400 % y una reducción de la absorción de humedad del 8 % con respecto al TPS. Luego se prepararon nanocompuestos utilizando ambas matrices (TPS y MTPS) con 3 % en peso de bentonita (BENT) y bentonita modificada con cloruro de benzalconio (BENT-CBK) como refuerzos. La BENT-CBK absorbe un 6.7 % menos de humedad que la BENT, con un aumento del espacio interlaminar ( $d_{001}$ ) de 4.9 Å mientras que su temperatura de inicio de la degradación que corresponde al 5% de pérdida de peso es de 190 °C, lo que evitaría la degradación térmica del modificador durante el procesamiento. El agregado de nano-refuerzos a la matriz de TPS provocó una disminución del 33 % en la absorción de humedad mientras que el nanocompuesto que menor absorción presentó fue el de matriz de MTPS reforzado con BENT-CBK, (85 % menor que en la matriz de TPS). El agregado de BENT y BENT-CBK no produjo mejoras apreciables de la resistencia del TPS mientras que la matriz MTPS reforzada con BENT-CBK mostró un aumento del 700 % en el módulo de Young a expensas de una pérdida del 25 % en la elongación a la rotura del material.

Por último, se estudió la procesabilidad del material utilizando reometría capilar y se aplicó una técnica de selección de materiales utilizando el método de factores ponderados, con el objetivo de seleccionar los materiales que presentan el mejor desempeño para la aplicación propuesta, que resultaron ser: MTPS3-3BENT y MTPS3-3CBK.

## Abstract

The use of polymers capable of being degraded by the action of microorganisms and / or enzymes without causing harmful effects is a strategy in the management of waste and environmental care. The main objective of this thesis was to obtain totally biodegradable nanocomposites from natural sources through a processing method commonly used for the production of "*commodities*" in packaging applications.

Starch is a natural, renewable, abundant and inexpensive biopolymer. However, the structure of native starch must be modified, since its thermal degradation and fusion are overlapping processes. The modification of starch is normally carried out, in the presence of a plasticizer under certain temperature and share stress conditions. This process is known as gelatinization and the resulting product is known as thermoplastic starch (TPS). In this thesis TPS was synthesized by reactive extrusion, using a twin screw extruder, from native corn starch. The change of its thermal, mechanical and morphological characteristics was evaluated as a function of the processing temperature, the plasticizer formulation and the storage time and humidity. No significant changes were observed in thermal stability, moisture absorption and mechanical properties of TPS as a function of the processing conditions and formulation parameters. However, it was possible to confirm the existence of crystals from the recrystallization of amylose that affected the mechanical properties of TPS as a function of storage time, increasing its stiffness.

Starch has poor mechanical and barrier properties and is susceptible to changes in properties as a function of ambient humidity. Two strategies were evaluated to reduce their disadvantages. On one hand, starch can be chemically modified producing the reaction of native starch with chemical reagents that introduce new functional groups, depending on the properties to be improved. On the other hand, the incorporation of nano-fillers to the polymer blends produces enhancements in the mechanical and barrier properties, driving to materials with high performance / cost ratio. Other disadvantages of TPS are related to the high variability of properties with the environment humidity and the evolution thereof over time, which influences

the final quality of the product. These changes can be attributed to molecular reorganization, which depends on both processing and storage conditions. The strategies of chemical modification and incorporation of modified nanoclays were considered as possible solutions to solve these drawbacks.

Corn starch was modified by chemical reaction in acetone and maleic anhydride solution, in which OH groups of starch were replaced by other groups of mainly hydrophobic character. Then, TPS was synthesized by reactive extrusion, in a twin screw extruder, under the processing and formulation conditions previously optimized. The resulting product was called MTPS. It was found that the modification led to a 49% decrease in the crystallinity, an 84% reduction in the Young's modulus and 85% in the maximum tension, with a 400% increase in the elongation at break and a reduction in the moisture absorption of 8% with respect to TPS. Then, nanocomposites were prepared using both matrices (TPS and MTPS) with 3 wt.% of bentonite (BENT) and bentonite modified with benzalkonium chloride (BENT-CBK) as fillers. BENT-CBK absorbs 6.7% less moisture than the BENT with an increase in the interlaminar space ( $d_{001}$ ) of 4.9 Å while its start degradation temperature corresponding to 5% weight loss is 190 ° C, preventing thermal degradation of the modifier during processing). The addition of nanoclays to the TPS matrix caused a 33% decrease in moisture absorption while the nanocomposite that showed the lowest absorption was -MTPS -reinforced with BENT-CBK, (85% lower than the matrix of TPS). The addition of BENT and BENT-CBK did not produce appreciable improvements in TPS strength while the MTPS matrix reinforced with BENT-CBK showed a 700% increase in Young's modulus at the expense of a 25% loss in elongation at break.

Finally, processability of the material was studied using capillary rheometry and a material selection technique was applied using weighted factors method with the objective of selecting the materials that present the best performance for the proposed application, which turned out to be: MTPS3- 3BENT and MTPS3-3CBK.

# Capítulo I: Introducción

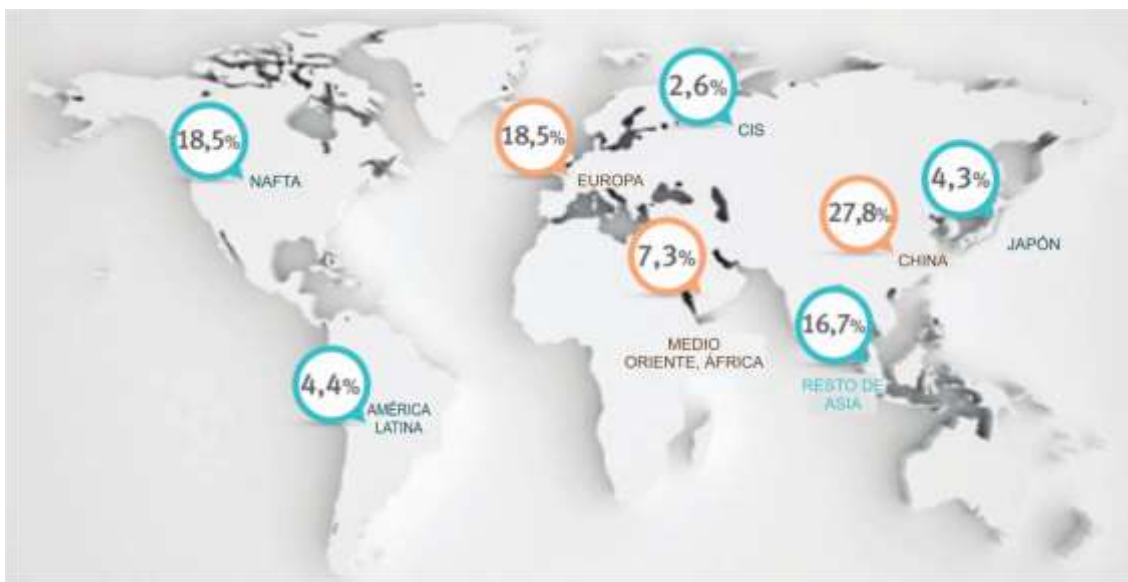




## 1. Introducción

### 1.1. Evolución de los polímeros convencionales y su impacto ambiental

Desde su aparición en los años 1900, los materiales poliméricos derivados del petróleo comenzaron a ser utilizados en forma masiva. El motivo del éxito de estos materiales ha sido que poseen propiedades únicas: pueden ser utilizados en un amplio rango de temperaturas, son resistentes a la degradación fotoquímica, impermeables al agua y a los microorganismos, poseen baja densidad, son dúctiles, flexibles y fácilmente procesables en fundido para obtener productos con geometrías complejas(Andrady and Neal 2009, Ojedat 2013). Estas propiedades, junto a su bajo costo y eficiencia en su producción, han impulsado una gran demanda anual mundial de polímeros. Es difícil prescindir de la utilización de estos materiales, no solo por sus propiedades y utilidad, sino también por su importancia económica, la cual se refleja en los índices de crecimiento anual de esta industria. En el año 2015 la producción mundial de polímeros fue de 269 millones de toneladas, siendo China el mayor productor seguido por Europa y América del Norte, **Fig. 1.1** (2016).

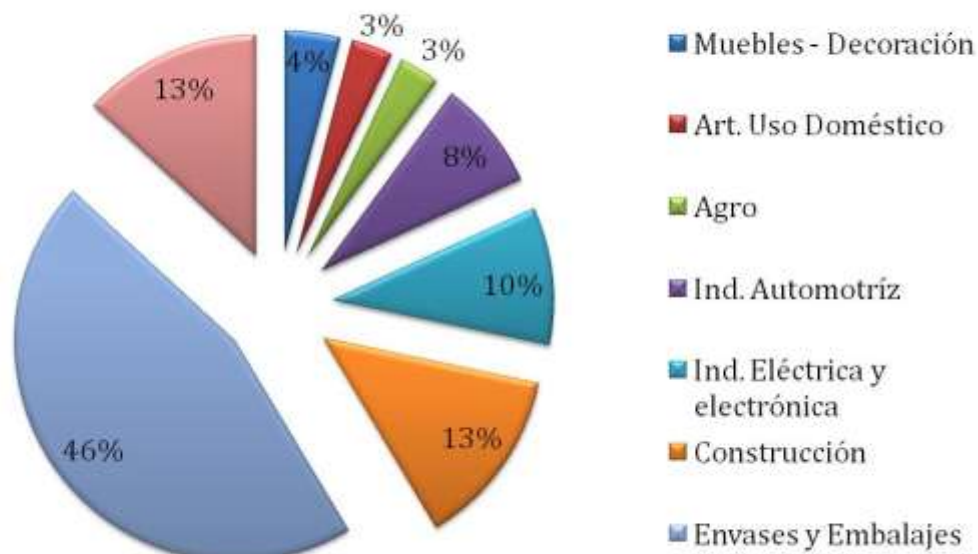


**Fig.1.1**Distribución de la producción global de materiales poliméricos 2015.

La producción de materiales plásticos en Argentina ha sufrido un retroceso en los últimos años. La caída en el periodo 2010-2015 fue de un 1.8%, registrándose un alza sólo en el año 2011. Las limitaciones que encuentra esta actividad en la provisión de materias primas derivadas del petróleo y gas condicionan fuertemente la producción, pese a que en el largo plazo el consumo per cápita de polímeros continúa en expansión. Las plantas nacionales productoras de polímeros suelen tener restricciones operativas vinculadas a la escasez de materia prima en el periodo invernal. Durante los meses de invierno el polo petroquímico de Bahía Blanca ve reducido el suministro de gas natural a partir del cual se obtiene etano, materia prima de base para la elaboración de polietileno y PVC (Ministerio de hacienda y finanzas públicas Agosto 2016).

La problemática antes mencionada vislumbra la primer desventaja de la utilización de polímeros convencionales, y es que provienen de fuentes fósiles (petróleo y gas) no renovables. A su vez, algunas de sus características más destacadas, como la inercia química, física y biológica, y su durabilidad generan otro problema relacionado con la acumulación de residuos en el medio ambiente al fin de su vida útil. Desafortunadamente la acumulación de productos plásticos, se convirtió en un severo problema en todos los países del mundo. En Argentina los polímeros utilizados para envases y embalajes representan el 46% de la producción (**Fig. 1.2**). Estos materiales son de uso simple, se utilizan por periodos cortos de tiempo y en grandes cantidades. Además, los materiales de envasado de plástico son a menudo contaminados por productos alimenticios y sustancias biológicas, por este motivo, el posterior reciclaje resulta poco práctico e ineficiente desde el punto de vista económico (Hopewell, Dvorak et al. 2009, Ministerio de hacienda y finanzas públicas Agosto 2016).

### Principales Campos de Aplicación de los productos plásticos en Argentina. Año 2014



**Fig. 1.2** Principales campos de aplicación de productos plásticos en Argentina.

El resultado son cantidades sustanciales de polímeros acumulados en rellenos sanitarios generando problemas en la gestión de residuos y daño en el medio ambiente (D.K.A., F. et al. 2009). A nivel mundial se calcula que 25 millones de toneladas de residuos poliméricos se acumulan en el ambiente cada año, los cuales pueden permanecer inalterables por un período de entre 100 a 500 años. Esto se debe principalmente a que su lenta degradación que se produce mediante la fragmentación de sus cadenas en partículas más pequeñas. Un informe realizado en el año 2012 por el Observatorio Nacional de Gestión de Residuos Sólidos Urbanos de Argentina definió que se generan en el país, 37 mil toneladas de residuos por día, de los cuales un 14.58% corresponde a residuos plásticos (Abbate, Atencio et al. 2016). Se estima que se recupera/recicla menos del 15% de los mismos.

Se han planteado numerosas alternativas para abordar el problema de la acumulación de residuos plásticos. Actualmente se acepta la estrategia de las 4R (reducción, reutilización, reciclado

y recuperación). El reciclaje y la reutilización son las primeras medidas implementadas para reducir el impacto ambiental eficientemente. Sin embargo, inconvenientes en la gestión de residuos urbanos y, en algunos casos, los elevados costos asociados al proceso de reciclado (recolección, clasificación, limpieza, molienda, etc.) dificultan la adopción universal de este mecanismo. Actualmente en Argentina se desarrollaron nuevas tecnologías en la producción de polímeros convencionales para aumentar su valor agregado. Unos de los objetivos constan en la minimización del impacto ambiental mediante el control de los aditivos utilizados durante el procesamiento como por ejemplo el reemplazo del plomo, clásico estabilizador del PVC (Vazquez Febrero 2016).

A pesar de los constantes desarrollos para minimizar el impacto ambiental de los polímeros convencionales, la alternativa en la cual se han enfocado los esfuerzos en las últimas décadas, es en el desarrollo de polímeros biodegradables.

## **1.2. Polímeros Biodegradables**

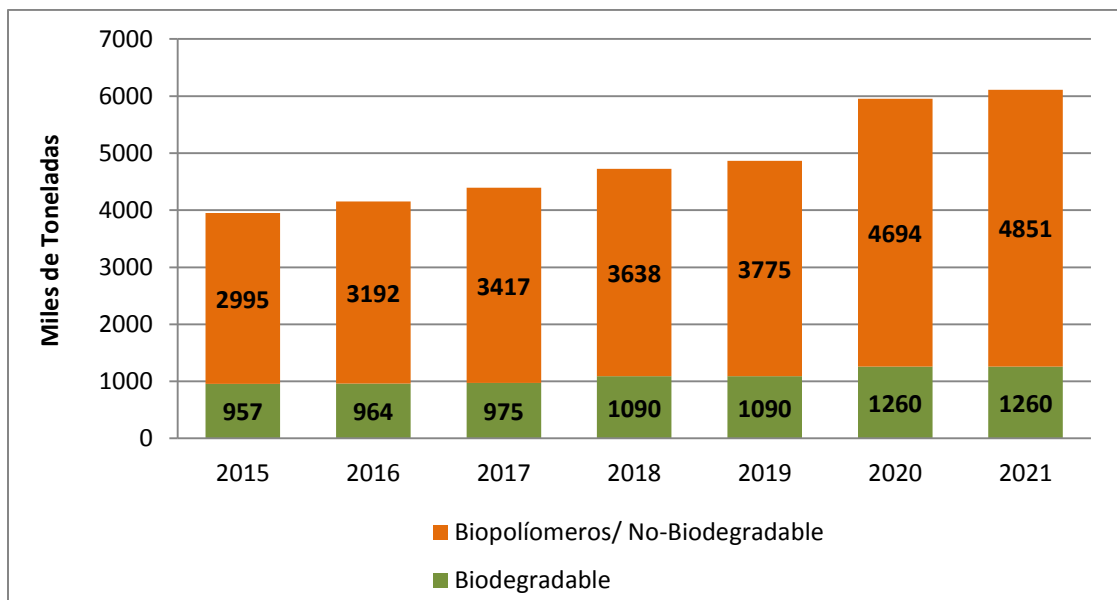
Desde los comienzos, los primeros polímeros descubiertos derivaron de material orgánico, aunque originalmente no fueron llamados biopolímeros. En 1869 John Wesley Hyatt creó un polímero derivado de la celulosa de algodón como sustituto de marfil, en esos tiempos utilizado para la fabricación de bolas de billar. Años más tarde fue creado el celuloide, material que en la actualidad aún se utiliza para la fabricación de películas fotográficas y de filmación. El celofán, material de uso común en nuestros tiempos, es otro polímero derivado de la celulosa creado en 1912. El descubrimiento del caucho en 1910 fue el suceso mediante el cual los polímeros sintéticos comenzaron a desplazar a los biopolímeros, debido a sus propiedades mecánicas y a su durabilidad, sin conocer los costos ambientales asociados con esta última propiedad. La crisis del petróleo de 1973, puso en evidencia los problemas relacionados con la dependencia de los recursos no renovables, fue entonces cuando la compañía británica Imperial Chemical Industries (ICI) en 1976

crea el primer producto bioplástico comercial, produjo PHB y P3HB/3HV, un copolímero que se comercializó bajo el nombre comercial Biopol™. Luego en 1983 Biopol™ fue presentado como el primer polímero totalmente biodegradable (Berkesch 2005). La producción industrial a gran escala de productos bioplásticos es muy costosa y es por ello que no se utiliza extensamente. Durante el siglo XX la producción de bioplásticos fue dominada en gran medida por los países desarrollados, América del Norte, Japón y Europa Occidental. En 2013 Brasil se convirtió en uno de los productores líderes en bioplásticos de América del Sur (Shivam 2016).



**Fig. 1.3** Capacidad de producción global de bioplásticos por región.

De acuerdo con los últimos datos compilados por “*European Bioplastics*” y “*Nova-Institute*” se prevé un crecimiento del 50% en la capacidad de producción global de bioplásticos para el año 2021 **Fig. 1.4** (Bioplastics January 2017). Es necesario realizar una aclaración en cuanto a los términos Bioderivado y Biodegradable. Un biopolímero que es bioderivado puede no ser necesariamente biodegradable; y un biopolímero biodegradable puede no ser bioderivado. (Romero).



**Fig.1.4** Capacidad global de producción de biopolímeros 2016-2021(Fuente: European Bioplastics, Nova-Institute,2016).

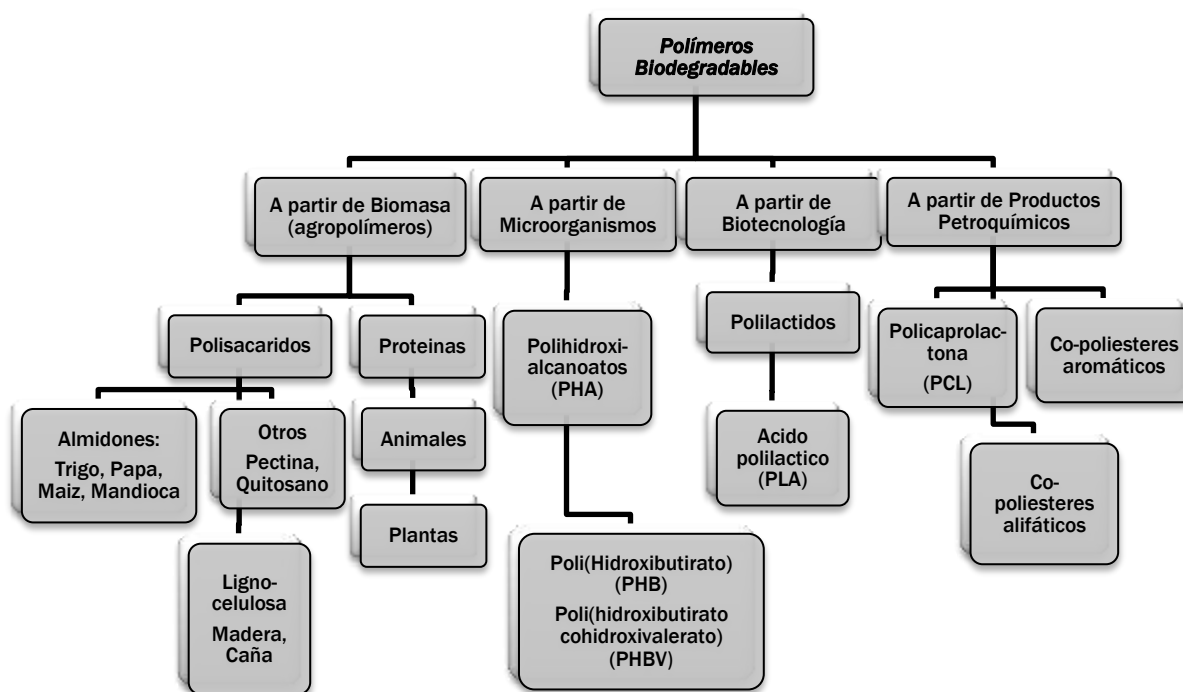
De acuerdo con la norma estándar ASTM D6813 y la norma europea EN 13432, el término “biodegradable” significa “capaz de sufrir descomposición en dióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos y biomasa, que puede ser medida por una prueba estandarizada, en un periodo de tiempo determinado”. Existen diferentes medios (inertes, líquidos o medio de compostaje) en los que puede analizarse la biodegradación de un material. Biodegradación es la degradación de un material orgánico causada por la actividad biológica (degradación biótica), principalmente por la acción enzimática de microorganismos. Los productos finales son agua, nueva biomasa y CO<sub>2</sub> (en presencia de oxígeno, condiciones aeróbicas) o metano (en ausencia de oxígeno, condiciones anaeróbicas)(Avella, Bonadies et al. 2001).Un subconjunto de polímeros biodegradables también puede ser compostable con referencia específica a su biodegradación en un sistema de compost, y estos deben demostrar que son capaces de sufrir descomposición biológica en un sitio de compost, de tal manera que el polímero no sea visualmente distinguible y se descomponga en dióxido de carbono, agua, compuestos inorgánicos y biomasa, a una velocidad consistente con materiales compostables conocidos (por ejemplo celulosa) (norma ASTM D996 y



ASTM D6400). Las instancias iniciales de degradación pueden implicar procesos abióticos (térmicos, fotográficos) y bióticos para degradar el polímero, bajo condiciones adecuadas, a una especie de bajo peso molecular. Sin embargo, los fragmentos de descomposición resultantes deben ser completamente utilizados por los microorganismos; de lo contrario existen consecuencias ambientales y de salud (Narayan 2006, Song, Murphy et al. 2009). Los productos de un proceso de compostaje industrial (normalmente 12 semanas con una temperatura elevada sobre 50°C) deben cumplir con criterios de calidad tales como el contenido de metales pesados (regulados), ecotoxicidad y falta de residuos de polímero claramente distinguibles.

Es posible clasificar a los polímeros biodegradables de distintas maneras, de acuerdo a su composición química, método de síntesis, procesamiento, importancia económica, aplicación, entre otros. La **Fig. 1.5** muestra la clasificación teniendo en cuenta su método de síntesis y la **Fig. 1.6** muestra la clasificación según la fuente de la que provienen (Avérous and Pollet 2012, Shivam 2016):

- (i) polímeros provenientes de la biomasa como los agro-polímeros (almidones o celulosa y proteínas),
- (ii) polímeros obtenidos a partir de producción microbiana como los polihidroxicanoatos (PHAs): Los poliésteres microbianos se producen por función biosintética de un microorganismo.
- (iii) polímeros convencionales y químicamente sintetizados a partir de monómeros provenientes de recursos agro (ácido poliláctico, PLA), y
- (iv) polímeros obtenidos de recursos fósiles.



**Fig.1.5** Clasificación de polímeros biodegradables.

Los polímeros biodegradables no han alcanzado su máximo potencial aún. En la mayoría de los casos no son comercialmente viables debido a los altos costos de producción asociados con la extracción y purificación de las materias primas, propiedades mecánicas finales pobres y/o su inestabilidad morfológica en el tiempo. Estos factores restringen la competitividad en relación a los polímeros sintéticos. Es por ello que empresas como Novamont comercializa mezclas de polímeros convencionales miscibles con polímeros biodegradables, de modo de aumentar la eficiencia en cuanto a propiedades y costos (Gross and Karla 2002).



**Fig. 1.6** Clasificación de polímeros según su fuente (H. and Siebert-Raths 2011).

En la **Tabla 1.1** se presentan los precios de mercado actualizados al año 2015 y propiedades físicas de los principales polímeros sintéticos y biodegradables (Novamont , Gross and Karla 2002, Velde and Kiekens 2002, Flieger, Kantorová et al. 2003, Ojedat 2013):

**Tabla 1.1** Costo y propiedades físicas de polímeros biodegradables y convencionales.

| Polímero         | Precio (US\$/kg) | Tg (°C) | Tm (°C) | Módulo de Young (MPa) | Punto de rotura |               |
|------------------|------------------|---------|---------|-----------------------|-----------------|---------------|
|                  |                  |         |         |                       | Elongación (%)  | Tensión (MPa) |
| LDPE             | 1.1              | -30     | 112     | 50-250                | 150-600         | 7-19          |
| HDPE             | 1.0              | -30     | 135     | 500-1500              | 10-1000         | 14-42         |
| PP               | 1.0              | 0       | 163     | 1200-2400             | 50-300          | 30-41         |
| PS               | 1.3              | 90      | -       | 2800-3500             | 5               | 40            |
| PVC              | 0.9-1.0          | 80      | -       | 2500                  | 30              | 55            |
| PET              | 1.5              | 70      | 250     | 3000                  | 100-300         | 55            |
| PLA              | 2.5              | 50-60   | 120-180 | 1200-3000             | 5-10            | 30-60         |
| PHB              | 5.5              | 0-5     | 170     | 2500-3500             | 2-8             | 30-40         |
| PHBV             | 5.5              | -3-+5   | 80-160  | 800-2500              | 15-50           | 20-30         |
| PCL              | 5-10             | -60     | 57-61   | 200-500               | 700-1000        | 16-54         |
| PCL/Starch       | 5.1              | -30     | 60-110  | 180-200               | 600-900         | 25-35         |
| PVOH             | 1.0-2.5          | 85      | 180-230 | 37-45                 | 150-400         | 44-64         |
| Acetato Celulosa | 4.0              | 68      | 170-250 | 2000                  | 35              | 32            |

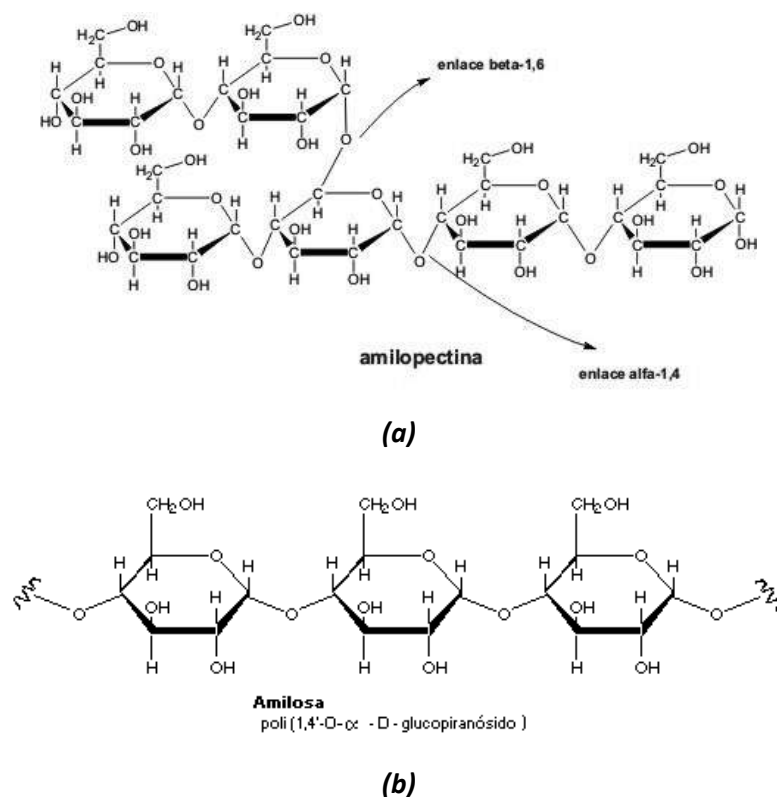
Hoy en día cerca del 80% del mercado total de biopolímeros en productos comerciales corresponde a mezclas basadas en almidón (Plastarch, Mater-Bi)(Bastioli, Bellotti et al. 1993, Bastioli 1998, Bastioli 2001).

### **1.3. Almidón utilizado como materia prima principal para la fabricación de polímeros biodegradables**

En la búsqueda de objetivos de desarrollo sostenible y reducción de impactos ambientales, los polímeros biodegradables a partir de recursos renovables representan lógicamente la mejor posibilidad en aplicaciones de productos poliméricos con baja tasa de reciclabilidad. Los alimentos que contienen almidón siempre han sido una parte importante de la dieta humana. Por lo tanto, no es sorprendente que, a principios de la historia humana, se desarrollaran otras aplicaciones de este material natural. Existen pruebas de que en el 4000 AC se utilizaba almidón como revestimiento de papiros(Šprajcar, Horvat et al.). Actualmente, debido a su abundancia es uno de los polímeros biodegradables proveniente de recursos renovables de menor costo disponible en el mercado. El kilogramo de almidón tiene un valor 0.3-0.4 US\$ por kilogramo, valor sumamente inferior a los polímeros llamados “*comodities*” (el valor de PE es de 1.1US\$/kg) (Institute 2014).

El almidón es un polímero perteneciente al grupo de los polisacáridos, que la mayoría de las plantas producen y utilizan como una forma de almacenamiento de energía. Dependiendo del origen botánico de la planta, los gránulos de almidón pueden tener diferentes formas (esferas, plateletas, poligonal) y tamaño (desde 0.5 a 175  $\mu\text{m}$ ). Su composición química consiste en dos componentes: amilosa, compuesta por enlaces 1,4- $\alpha$ -D de glucosa en cadenas rectas, y amilopectina, en la cual las cadenas de glucosa se encuentran altamente ramificadas. La **Fig. 1.7** muestra la estructura química de estos componentes. El peso relativo en porcentaje de cada componente es entre 72-82% de amilopectina y 18-33% de amilosa, dependiendo de la fuente de extracción. La amilopectina es el componente principal del almidón y tiene las mismas unidades monoméricas que la amilosa. Posee

un 95% de enlaces 1,4- $\alpha$ -D y un 5% de enlaces 1,6- $\alpha$ -D (Buléon, Colonna et al. 1998, Avérous and Pollet 2012, Ojedat 2013).



**Fig. 1.7** Estructura química de la (a) amilopectina, y la (b) amilosa.

La organización del gránulo de almidón consiste en áreas cristalinas y amorfas alternadas resultando en una estructura concéntrica. Las áreas amorfas se constituyen principalmente por cadenas de amilosa y los puntos de entrecruzamiento de la amilopectina. Las partes cristalinas están compuestas mayormente por las cadenas laterales de amilopectina. Cuando se observan los gránulos de almidón bajo luz polarizada, estos muestran birrefringencia, lo cual indica un cierto grado de organización molecular. Dependiendo la fuente, los gránulos de almidón presentan una

cristalinidad que varía entre 20 y 45%(Souza and Andrade 2002, Flieger, Kantorová et al. 2003,Nafchi, Moradpour et al. 2013).

La utilización de almidón como base para la fabricación de bioplásticos requiere la modificación física del mismo mediante la disrupción de la estructura cristalina del gránulo, ya sea por esfuerzos mecánicos, presión o temperatura, en presencia de un plastificante como el agua y/o la glicerina. Este proceso se denomina “*gelatinización*” y el producto resultante es conocido como “*Almidón Termoplástico (TPS)*”. Este nombre se deduce por sus características de procesabilidad similares a las de los polímeros convencionales. La cantidad de plastificante y su naturaleza química ejercen una fuerte influencia en las propiedades físicas del almidón en dos aspectos:

- (i) controlando su desestructuración y depolimerización minimizando la degradación durante el procesamiento,
- (ii) afectando las propiedades finales del TPS, como la temperatura de transición vítrea y propiedades mecánicas (Róz, Carvalho et al. 2006).

Teniendo en cuenta que el almidón es hidrofílico, el agua es considerada como uno de los plastificantes más eficientes debido también a su pequeño tamaño de molécula lo cual facilita su inserción y posicionamiento en las redes tridimensionales de almidón. Sin embargo, la utilización de agua como plastificante hace a la morfología y propiedades del producto final más dependiente de las condiciones de almacenamiento (temperatura y humedad relativa atmosférica). Esta desventaja puede ser solucionada parcialmente mediante la utilización de plastificantes menos volátiles, pero que a su vez suelen presentar menor eficiencia de plastificación. Compuestos tales como los polioles, al contener grupos hidroxilo, pueden interactuar con las cadenas de almidón mediante enlaces de hidrógeno. El glicerol es uno de los plastificantes más utilizados para la obtención de almidón termoplástico. La glicerina es un líquido que contiene tres grupos hidroxilo los cuales son responsables de su hidrofiliidad y su solubilidad en agua. Es, además, un



subproducto de la fabricación del propileno, de la industria del jabón y de la fabricación de biodiesel (Avérous and Pollet 2012, Quispe, Coronado et al. 2013). La producción de biodiesel en la Argentina, se muestra como un mercado altamente consolidado. En 2016 alcanzó una producción de enero a octubre 2.225.292 toneladas. El continuo aumento de la producción del biodiesel impulsó el incremento en la oferta de glicerina cruda. Hoy en día el precio de la glicerina es de 0.75 US\$/l, con lo cual su utilización como plastificante no incrementa los costos de la producción de almidón termoplástico.

Las propiedades mecánicas del almidón termoplástico evolucionan con el tiempo debido a la reorganización molecular, que depende del método de procesamiento y de las condiciones de almacenamiento. Cuando las muestras se almacenan por debajo de la  $T_g$ , pueden sufrir envejecimiento físico con densificación de material (Thiewes and Steeneken 1997). Cuando  $T > T_g$ , las muestras se retrogradan aumentando su cristalinidad (Lu, Jane et al. 1997). El envejecimiento físico se observa para los materiales con contenido plastificante inferior al 25% en peso (Shogren 1992). Este fenómeno induce un aumento de la resistencia del material y una disminución en la deformación en la rotura.

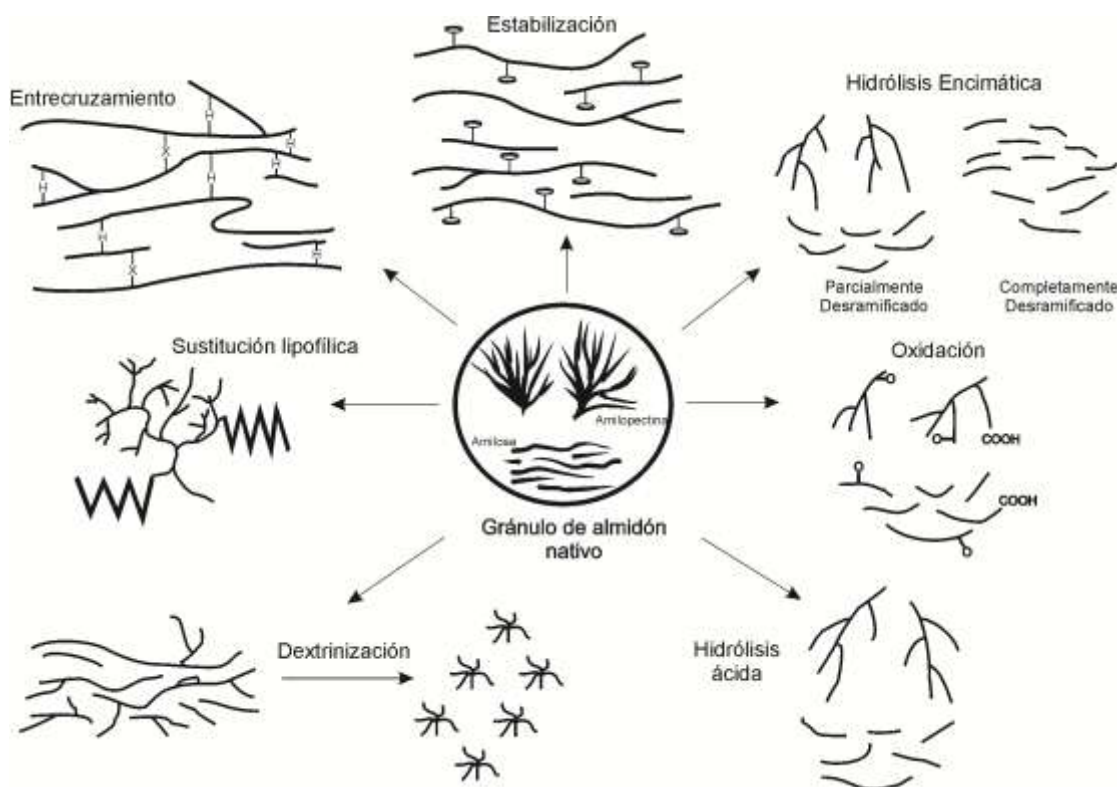
Otro aspecto favorable para la producción de almidón termoplástico es que es posible procesarlo mediante las técnicas de procesamiento de polímeros convencionales, tales como extrusión e inyección (Souza and Andrade 2002, Das 2008, Su, Xie et al. 2009). Las extrusoras de doble tornillo, en particular, se utilizan para producir almidones termoplásticos en un proceso continuo con una calidad de producto reproducible en el tiempo. La extrusora de doble tornillo posee la ventaja de ser un excelente dispositivo de mezclado y es particularmente adecuado para procesar fluidos altamente viscosos. También muestra buenas características de transferencia de calor y flujo. Las variaciones en el diseño del tornillo ofrecen un buen control sobre los tiempos de residencia, y proporcionan oportunidades para añadir (o eliminar) reactivos y aditivos tales como auxiliares de procesamiento y estabilizadores durante el proceso (Moad 2011).

#### 1.4. Modificación de almidón

El almidón nativo no es adecuado para ser utilizado como materia prima para la fabricación de almidón termoplástico para aplicaciones de envases termoformados o soplados, por las variaciones en su estructura y propiedades que se producen durante su vida útil y la fuerte dependencia de estas con las condiciones atmosféricas (humedad y temperatura). Por este motivo, deben ser modificados químicamente y/o físicamente para mejorar sus atributos positivos y/o para minimizar sus defectos. Las principales desventajas que exhibe el almidón termoplástico son propiedades mecánicas pobres, elevada hidrofiliidad (lo cual produce cambio de propiedades con la humedad), alta viscosidad (lo cual limita su procesamiento) y gran susceptibilidad a la retrodegradación (el material recrystaliza con el tiempo, se vuelve opaco y sufre exudación de plastificante al ambiente) (Chiu and Solarek 2009).

Un método efectivo para mejorar estas características es la modificación química, la cual incluye esterificación, eterificación y oxidación entre otras. La modificación química del almidón se lleva a cabo produciendo la reacción de almidón nativo con reactivos químicos con el fin de introducir nuevos grupos funcionales, induciendo la escisión de cadenas moleculares, promoviendo la oxidación o induciendo el reordenamiento molecular (Miladinov and Hanna 2000, Moad 2011, Zuo, Gu et al. 2014). Otro tipo de modificación es el entrecruzamiento, el cual altera, no sólo las propiedades físicas, sino también las características de transición térmica del almidón, aunque el efecto depende fuertemente de la fuente botánica del almidón y del agente entrecruzante. Se ha observado una disminución de la velocidad de retrogradación y un aumento en la temperatura de gelatinización en almidones entrecruzados, y estos fenómenos están relacionados con la movilidad reducida de cadenas amorfas en el gránulo de almidón como resultado de puentes intermoleculares (Singh, Kaur et al. 2007, Mirmoghtadaie, Kadivar et al. 2009).

Las principales modificaciones químicas que se han aplicado al almidón nativo para superar estas desventajas se resumen en la **Fig. 1.8** (Wurzburg 1986).



**Fig. 1.8** Modificaciones de almidón.

### 1.5. Nanocompuestos

Los nanocompuestos poliméricos han sido un área de intensa investigación industrial y académica durante los últimos 20 años. Se consideran generalmente como los materiales que poseen una dimensión característica (por ejemplo, tamaño de grano, diámetro de sección transversal cilíndrica, espesor de capa) menor de 100 nm. Los nanomateriales pueden ser metálicos, poliméricos, cerámicos, electrónicos o compuestos y se clasifican en tres categorías dependiendo de su geometría:

1. *Nanopartículas*: las tres dimensiones de las partículas son del orden de los nanómetros, se los denomina nanopartículas o nanocristales equiaxiales (isodimensionales).

2. *Nanotubos*: Dos dimensiones se encuentran en la escala nanométrica y la tercera posee un mayor tamaño, formando una estructura alargada, generalmente se los denomina "nanotubos" o nanofibras.

3. *Nanocapas*: Las partículas que se caracterizan por una sola dimensión en escala nanométrica son nanocapas / nanoarcillas. Estas partículas están presentes en forma de láminas de uno a unos pocos nanómetros de espesor y de cientos a miles nanómetros de largo.

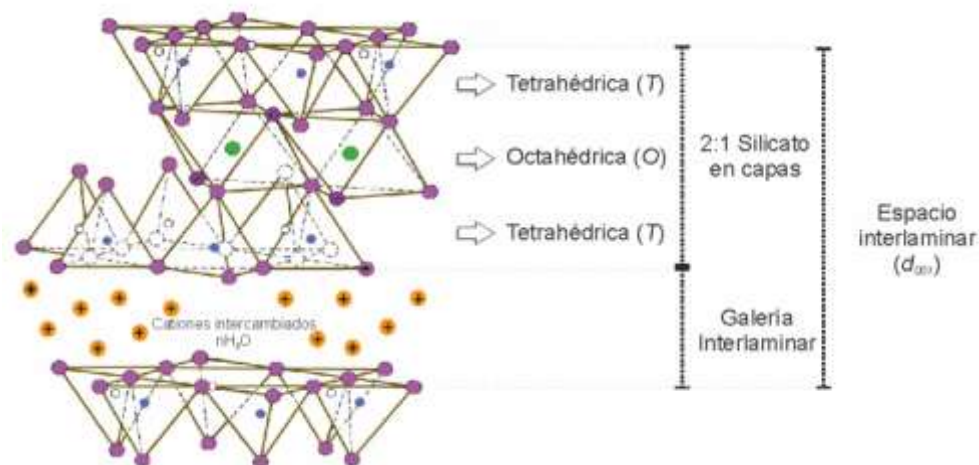
La introducción de nanopartículas inorgánicas como aditivos en sistemas poliméricos ha dado como resultado nanocompuestos poliméricos que exhiben características poliméricas multifuncionales de alto rendimiento. Los nanocompuestos poliméricos muestran mejoras importantes en propiedades mecánicas, propiedades de barrera de gases, estabilidad térmica, resistencia a la llama entre otras, generalmente para contenidos de nanopartículas < 10% en peso, como también presentan ciertas desventajas como puede observarse en la **Tabla 1.2** (Krishnamoorti and Vaia 2001, Koo 2006).

**Tabla 1.2.** Características del agregado de nanopartículas en matrices poliméricas.

| Ventajas   | Desventajas   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento en las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, rigidez y dureza)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento de la viscosidad (limitaciones en el procesamiento)</li> </ul>         |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejora en las propiedades de barrera</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Dificultad para obtener una buena dispersión del refuerzo</li> </ul>           |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aditivo ignífugo, aumenta la resistencia a la llama</li> </ul>                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Problemas ópticos (las películas se muestran opacas)</li> </ul>                |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor estabilidad dimensional</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sedimentación del refuerzo</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento de la resistencia térmica</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Color negro cuando se utilizan nanopartículas que contienen carbono</li> </ul> |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejora la resistencia a la ablación</li> </ul>  |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento de la resistencia química</li> </ul>  |   |

Las nanoarcillas son las nanopartículas más ampliamente investigadas como refuerzo de diferentes matrices poliméricas para un amplio espectro de aplicaciones, ya que son una alternativa fácilmente disponible y de bajo costo en comparación con otros nano-refuerzos. El origen de la bentonita (arcilla natural) es más comúnmente proveniente de la alteración in situ de la ceniza volcánica. Sin embargo también es posible obtenerla a partir de la alteración hidrotérmica de las rocas volcánicas. La bentonita contiene principalmente montmorillonita pero también puede contener vidrio, illita, caolinita, cuarzo, zeolita y carbonatos (Okamoto 2009).

La bentonita es un silicato estratificado perteneciente a la familia de los filosilicatos 2:1. Su estructura cristalina consiste en láminas bidimensionales en las que una capa octaédrica central de alúmina o magnesia se encuentra entre dos capas tetraédicas de sílice de manera que los iones de oxígeno de la capa octaédrica también pertenecen a las capas tetraédicas. El espesor de lámina es de aproximadamente 1 nm y sus dimensiones laterales pueden variar de 30 nm a varios micrómetros e incluso mayores dependiendo del silicato laminar en particular. El apilamiento de las láminas produce una separación regular de van der Waals llamado espaciado interlaminar o galería. La sustitución isomórfica dentro de las capas (por ejemplo  $\text{Al}^{+3}$  sustituido por  $\text{Mg}^{+2}$  o por  $\text{Fe}^{+2}$ , o  $\text{Mg}^{+2}$  sustituido por  $\text{Li}^{+1}$ ) genera cargas negativas que son contrarrestadas por cationes alcalinos y alcalinotérreos hidratados situados dentro de las galerías, como puede observarse en la **Fig.1.9** (Murray 2000).



**Fig. 1.9** Estructura 2:1 de los filosilicatos.

Debido a que los silicatos estratificados son materiales hidrófilicos, es preciso realizarles un pre-tratamiento de modo de convertirlas en organofílicas (hidrófobicas) y de esta manera generar compatibilidad con la mayoría de los polímeros “*commodities*” los cuales son hidrófobicos. Sin tratamiento orgánico, los silicatos laminares no se dispersarán y se separarán en fases en presencia de polímeros muy polares. El tratamiento orgánico se realiza típicamente mediante intercambio iónico entre cationes alcalinos inorgánicos naturalmente presentes en arcilla con el catión orgánico deseado. Existen distintos tipos de modificadores de arcilla entre ellos (Yescas 2012):

- Sales de amonio cuaternario.
- Alquilimidazoles que proporcionan mejoras en la estabilidad térmica.
- Acoplamiento y agentes de anclaje (silanos), diluyentes reactivos y compuestos funcionales amino.
- De tipo catiónico con compuestos iónicos de fósforo. Sales de fosfonio.

Dependiendo del estado físico del polímero, se puede incorporar la arcilla en la matriz mediante diferentes mecanismos (Okamoto 2009):

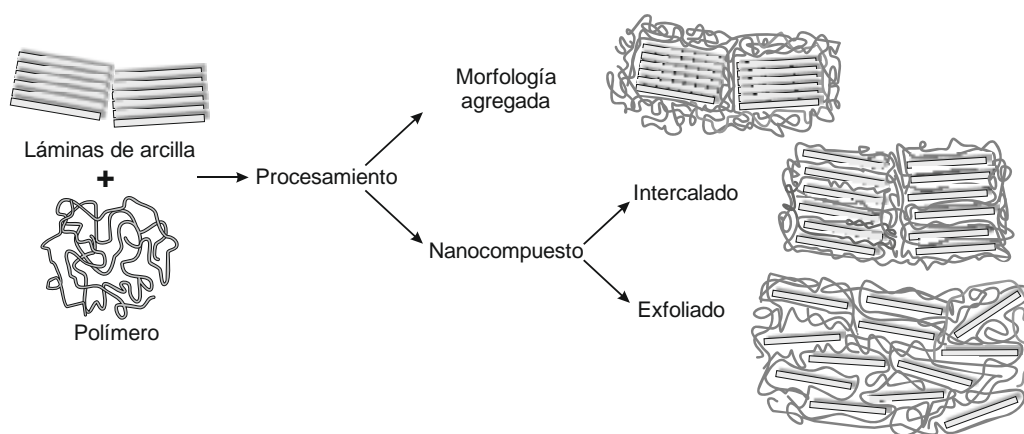
- ***Intercalación de Polímero:*** se basa en un sistema disolvente en el que polímero es soluble y es capaz de hinchar la arcilla. En primer lugar se genera el hinchamiento de la arcilla en el solvente (agua, cloroformo, tolueno) provocando el aumento del espacio interlaminar. Cuando se mezclan el polímero y la arcilla hinchada en el solvente, las cadenas de polímero se intercalan dentro del espacio interlaminar desplazando el disolvente. Luego se produce la evaporación del solvente en condiciones adecuadas según la formulación utilizada.
- ***Polimerización in situ:*** la arcilla se hincha dentro del monómero líquido o una solución de modo que la polimerización ocurra entre las láminas de arcilla. La polimerización puede iniciarse por calor o radiación, por difusión de un iniciador adecuado, o por iniciador o catalizador orgánico fijado previamente mediante intercambio catiónico dentro de la capa de arcilla.
- ***Intercalación en fundido:*** en este método se alimentan tanto el polímero como la arcilla en estado sólido dentro un mezclador discontinuo (tipo Brabender) o continuo (extrusora de doble tornillo) y mediante la aplicación de esfuerzos de corte y temperatura se logra por un lado transformar al polímero al estado líquido y por otro aumentar el espaciado interlaminar de la arcilla para favorecer la intercalación de las cadenas poliméricas en estado fundido entre las galerías del refuerzo. Este mecanismo presenta ciertas ventajas con respecto a los anteriormente señalados. En primer lugar, es ambientalmente benigno debido a la ausencia de disolventes orgánicos. En segundo lugar, es compatible con los procesamiento industriales que se utilizan actualmente, como la extrusión y el moldeo por inyección.

Dependiendo de las interacciones entre el polímero y el silicato laminar (modificado o no), y también del método empleado para la preparación de los nanocompuestos, se pueden diferenciar tres tipos de estructuras a mezclar polímeros y arcillas(**Fig. 1.10**)(Koo 2006):

- ***Microcompuesto - Morfología agregada:*** Cuando las cadenas poliméricas no son capaces de intercalarse en el espacio interlaminar de las arcillas se obtiene un micro-compuesto y las

propiedades finales del material serán las mismas que las esperadas para materiales compuestos tradicionales.

- **Nanocompuesto - Morfología intercalada:** Una o varias cadenas poliméricas están insertadas entre las láminas de la nanoarcilla, manteniéndose la ordenación paralela de la estructura laminar. La intercalación de cadenas poliméricas incrementa el espaciado basal de las laminillas de arcilla.
- **Nanocompuesto - Morfología exfoliada:** Se da cuando las láminas de arcilla se dispersan completamente en la matriz polimérica perdiendo la estructura ordenada de estratos apilados.



**Fig. 1.10** Posibles morfologías de un nanocompuesto

Hoy en día los nanocompuestos de matriz polimérica, basados en polímeros convencionales, forman parte de aplicaciones comercialmente exitosas. Debido a la eficacia en la transferencia de tecnología, beneficiada por la abundancia y bajo costo, hizo posible que hoy se vean multiplicados los casos de implementación de nanotecnología en polímeros (**Tabla 1.3**).



**Tabla 1.3.** Ejemplos de utilidad comercial de diferentes nanocompuestos de matriz polimérica (Paul and Robeson 2008)

| <b>Matriz Polimérica</b>               | <b>Nanopartícula</b> | <b>Propiedad Mejorada</b>                       | <b>Aplicación</b>                               | <b>Nombre comercial de la empresa y / o del producto</b> |
|--|----------------------|---|---|--|
| <b>Poliamida 6</b>                     | Arcilla exfoliada    | Rigidez   | Tapa de la correa de distribución: automotriz   | Toyota/Ube   |
| <b>TPO (Poliolefina termoplástica)</b> | Arcilla exfoliada    | Rigidez/fuerza                                  | Asistente de paso exterior                      | General Motors   |
| <b>Epoxy</b>                           | Nanotubos de carbono | Rigidez/fuerza                                  | Raquetas de tenis                               | Babolat  |
| <b>Epoxy</b>                           | Nanotubos de carbono | Rigidez/fuerza                                  | Palos de hockey                                 | Montreal:Nitro Hybtonite®                                |
| <b>Poliisobutileno</b>                 | Arcilla exfoliada    | Permeabilidad                                   | Pelotas de tenis, neumáticos, pelotas de fútbol | InMat LLC  |
| <b>Poliamidas nylon 6, 66, 12</b>      | Arcilla exfoliada    | Barrera   | Sistemas de combustible automático              | Ube  |
| <b>Caucho SBR</b>                      | No divulgado         | Mejor rendimiento de los neumáticos en invierno | Neumáticos de invierno                          | Pirelli  |

Se han publicado numerosos trabajos sobre el tema, en los cuales se plantea la combinación de diversos polímeros biodegradables con distintos tipos de nanorefuerzos basados en minerales o en productos de la biomasa (Wilhem, Sierakowski et al. 2003, Suprakas and Mosto 2005, Muller, Laurindo et al. 2011, Xie, Pollet et al. 2013).

## Objetivos de la tesis

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal el diseño de un método de fabricación de nanocompuestos que provengan de fuentes renovables y sean totalmente biodegradables mediante un proceso de producción económicamente rentable y competitivo con los procesos de producción de los “*comodities*” para aplicaciones en la industria de envases. Se seleccionó al almidón termoplástico como la matriz polimérica para cumplir con este objetivo. Teniendo en cuenta las desventajas mencionadas en la introducción para la inserción de este polímero como materia prima para la fabricación de envases poliméricos, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Minimizar la degradación térmica del almidón termoplástico durante el procesamiento a partir de la optimización de parámetros de procesamiento y formulación del material.
- Minimizar la absorción de agua y la sensibilidad al cambio de las propiedades con el tiempo utilizando como estrategia la modificación química del almidón nativo.
- Optimizar las propiedades mecánicas y de barrera utilizando como estrategia la incorporación de nanoarcillas compatibilizadas a la matriz.
- Estudiar la sensibilidad al cambio de propiedades (mecánicas, térmicas y morfológicas) del almidón termoplástico puro, modificado químicamente y sus nanocompuestos con la humedad y el tiempo de almacenamiento.
- Desarrollar una formulación aplicable a una técnica de procesamiento (soplado o termoformado) para la producción de envases.
- Realizar un análisis técnico-económico de producción a escala industrial del material de mejor desempeño.



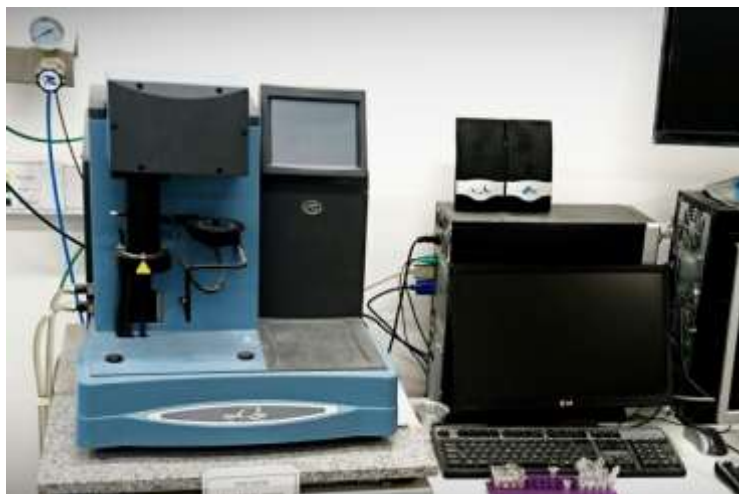
## Capítulo II: Materiales y Métodos

## 2. Materiales y Métodos

### 2.1 Análisis Térmico

#### 2.1.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se estudió la evolución de la descomposición térmica de los componentes puros y en las mezclas de almidón termoplástico, con el objetivo analizar la estabilidad térmica durante el procesamiento. Para ello se realizaron ensayos termogravimétricos utilizando un equipo TA Instruments TGA HI-Res™500. Las muestras se calentaron a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C, en atmósfera de nitrógeno (atmósfera no oxidativa).



**Fig. 2.1** TGA. Ensayos termogravimétricos.

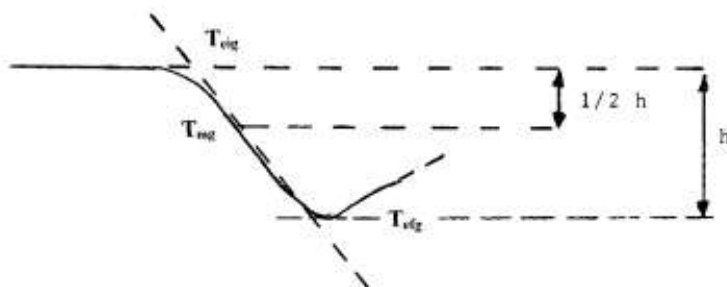
#### 2.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La temperatura de transición vítrea fue calculada por calorimetría diferencial de barrido según la Norma ASTM D3418(International), estimada como el valor localizado a la mitad de la altura entre las temperaturas mínima y máxima de la transición (**Fig. 2.2**). Los ensayos se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer Pyris 1DSC.



**Fig. 2.2** Calorímetro Diferencial de Barrido.

Se pesaron aproximadamente 8 mg de cada muestra y se colocaron en cápsulas de aluminio cerradas de forma hermética. Se utilizó una cápsula de aluminio vacía como referencia. Las muestras se enfriaron a  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y luego se calentaron desde dicha temperatura hasta  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de barrido de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Finalmente, se enfriaron hasta temperatura ambiente a velocidad controlada.



**Fig. 2.3** Cálculo de la temperatura de transición vítrea según norma ASTM D3418.  $T_{eig}$ : temperatura máxima de transición,  $T_{efg}$ : temperatura mínima de transición,  $T_{mg}$ : temperatura designada como de transición vítrea.

## 2.2 Análisis Morfológico

### 2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se utilizó para caracterizar el tipo de estructura cristalina del almidón nativo y termoplástico y su evolución en función del tiempo de almacenamiento, como también la dispersión de los nanorefuerzos. Los ensayos fueron realizados en un equipo Expert Instrument. Se utilizó un cátodo de Cobre (Cu)  $K_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$  y un detector. El monocromador fue utilizado a un voltaje de 40 kV y una intensidad de corriente de 40 mA. El ángulo de dispersión fue desde  $2\theta = 2^{\circ}$  hasta  $60^{\circ}$  a una velocidad de  $2^{\circ}/\text{min}$  a temperatura ambiente.



**Fig. 2.4** *Difractómetro de Rayos X.*

### 2.2.2 Microscopía Óptica (MO)

Se observaron gránulos de almidón nativo en un microscopio óptico Leica DM LB, el cual se muestra en la **Fig. 2.5**. Se vertió una solución de 0,1 g de NS en 10 ml de agua destilada sobre un portaobjetos de microscopio. Finalmente, se colocó un segundo portaobjetos por encima de la muestra y se utilizó luz polarizada para observar la morfología de los gránulos.



**Fig. 2.5** *Microscopio óptico.*

### **2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

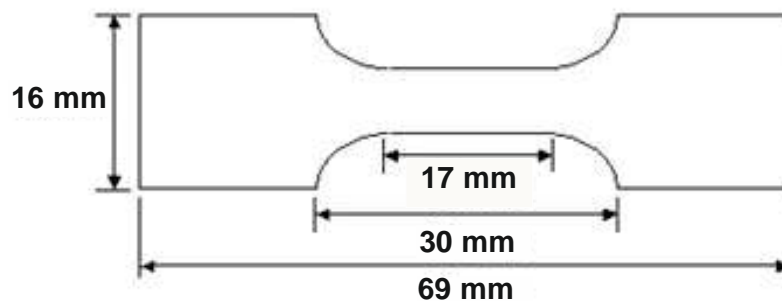
Con el objetivo de estudiar la presencia de gránulos residuales de almidón nativo luego del proceso de gelatinización (síntesis de almidón termoplástico) se observaron las superficies crio-fracturadas con nitrógeno líquido de las muestras basadas en TPS por SEM utilizando un microscopio JEOL JSM-6460 LV. Las muestras se prepararon cortando probetas rectangulares de 10 mm × 20 mm después de la inmersión en nitrógeno líquido para evitar la deformación plástica de la superficie observada. Las muestras se observaron después de 1 semana del proceso de extrusión.



**Fig. 2.6** Microscopio Electrónico de Barrido, SEM.

## 2.3 Propiedades Mecánicas

Se determinaron las propiedades mecánicas de las películas basadas en TPS utilizando una máquina universal de ensayos INSTRON 4467 a temperatura ambiente (22 °C), según norma ASTM D882 (International). Se utilizaron probetas en forma de hueso de 69 mm de largo, con una longitud calibrada de 17 mm de largo y 6 mm de ancho, la cual se muestra en la **Fig. 2.7**.



**Fig. 2.7** Dimensiones de la probeta según norma ASTM D882



Las películas se encontraban acondicionadas a 25, 50 y 75 %HR a temperatura ambiente. Se ensayaron cinco probetas por cada tipo de material para el análisis estadístico de las propiedades. Se utilizó una velocidad de travesa de 1 mm/s y una celda de carga de 100N. Como resultado se obtuvo el Módulo de Young ( $E$ ), la tensión máxima ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ) y la elongación a la rotura ( $\epsilon_r$ ) de cada muestra. El esfuerzo de tracción a la carga máxima se calculó sobre la base de la superficie de la sección transversal original de la muestra de prueba mediante la ecuación:

$$\sigma_{m\acute{a}x} = F / A \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde  $F$  es la carga (N) y  $A$  es el área inicial de la longitud calibrada de la probeta. El porcentaje de deformación o elongación, se calculó a partir de la longitud calibrada de la probeta  $l_0$  utilizando la fórmula:

$$(l - l_0) / l_0 * 100\% \quad \text{Ec. 2.2}$$

La **Fig. 2.8** muestra la máquina universal de ensayos mecánicos utilizada.



**Fig. 2.8** *Máquina Universal de Ensayos Mecánicos, INSTRON.*

## 2.4 Absorción de Humedad

Se realizaron ensayos de absorción de humedad utilizando muestras de 2 cm x 2 cm de superficie de cada una de las muestras basadas en TPS. Previo a las mediciones se secaron las muestras durante 48 horas en estufa de vacío a temperatura ambiente. Luego se introdujeron en recipientes herméticos a temperatura ambiente y a 90 %HR (solución acuosa de 34 %p/p de glicerina). Las muestras fueron pesadas en intervalos regulares hasta obtener peso constante correspondiente al contenido de humedad de equilibrio para las condiciones impuestas. Los ensayos se realizaron por triplicado. La absorción de humedad ( $W$ ) se calculó con la siguiente ecuación:

$$W(t) = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde:  $M_t$  es la masa de la muestra a un tiempo  $t$ , y

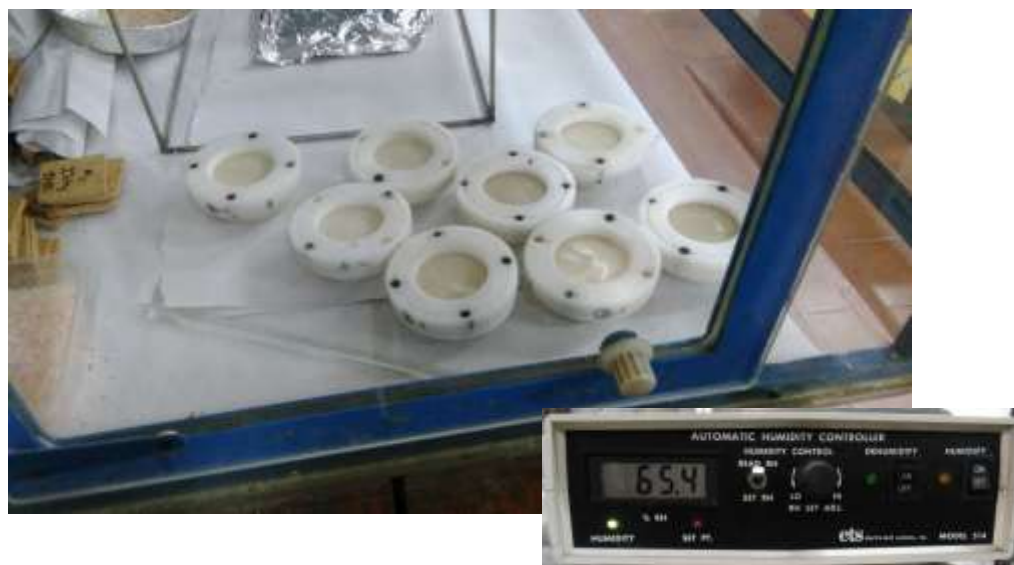
$M_0$  es la masa inicial.

$t$  es el tiempo.

La absorción de agua en equilibrio ( $W_{eq}$ ) se calculó a partir de la máxima absorción de agua del gráfico de  $W$  (%) en función de  $t^{1/2}$ .

## 2.6 Permeabilidad al vapor de agua

Se determinó la permeabilidad al vapor de agua (WVP) siguiendo los lineamientos de la norma ASTM E96, utilizando el Método Seco. Las muestras se colocaron en recipientes cilíndricos de acrílico de 39 mm de diámetro, las cuales contenían cloruro de calcio hasta  $\frac{1}{4}$  de su altura, secado previamente en estufa a 150 °C durante 24 horas. Se utilizaron muestras en forma de disco y se colocaron en el extremo libre de las celdas, las cuales pueden observarse en la **Fig. 2.9**. Las celdas se colocaron en una cámara a temperatura ambiente (22 °C) y humedad relativa controlada (65.4 %HR), y se registró periódicamente el peso de las mismas.



**Fig. 2.9** Cámara de humedad relativa controlada a temperatura ambiente.

El cálculo de WVP se realizó de la siguiente manera:

- Se calculó en primer lugar la transmisión de vapor de agua, utilizando la siguiente ecuación:

$$WVT = \left(\left(\frac{G}{t}\right) * e\right) / A \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde  $G$  es la variación del peso a un dado tiempo (g),  $t$  es el tiempo al cual ocurre  $G$  (h),  $(G/t)$  pendiente de la curva de cambio de peso en función del tiempo (g/h),  $e$  corresponde al espesor de la muestra,  $A$  es el área de permeación de la muestra ( $\text{m}^2$ ) y  $WVT$  es la velocidad de transmisión de agua ( $\text{g/h.m}^2$ ).

- Una vez calculado  $WVT$ , se calculó la permeabilidad al vapor de agua ( $WVP$ ):

$$WVP = \frac{WVT}{S.(R_1 - R_2)} \quad \text{Ec. 2.5}$$

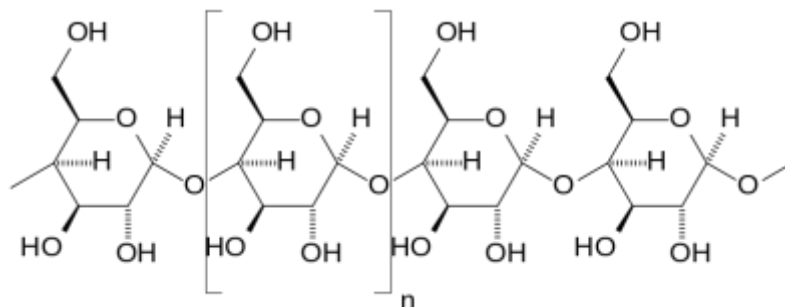
donde  $S$  es la presión de vapor saturado a la temperatura del ensayo (mmHg),  $R_1$  es la fracción de humedad relativa de la fuente (para el método seco corresponde a la humedad de la cámara),  $R_2$  es la fracción de humedad relativa en el sumidero de vapor (cloruro de calcio),  $WVP$  es la permeabilidad al vapor de agua ( $\text{g/Pa.s.m}^2$ ).

Las mediciones se tomaron después de un período de equilibrio inicial para asegurar la difusión en estado estable y se realizaron al menos seis mediciones de cada muestra.

## 2.7 Determinación del Grado de Sustitución

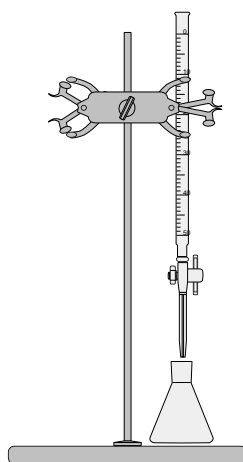
El almidón nativo generalmente posee tres grupos hidróxido por unidad de anhidroglucosa (**Fig. 2.10**) que se diferencian entre sí por su reactividad intrínseca. El alcance de una reacción a menudo se describe en términos de grado de sustitución (GS) que describe el promedio en número

de grupos hidróxido sustituidos por unidad de anhidroglucosa y su valor se encuentra entre 0 y 3 (Moad 2011).



**Fig. 2.10** Estructura molecular de la amilosa.

Los resultados del grado de sustitución del almidón modificado se analizarán en el Capítulo IV, y fueron realizados por titulación. Una muestra de 5 g de almidón nativo fue dispersada en 25 ml de agua dentro de tres Erlenmeyer, con el objetivo de asegurar la repetitividad del ensayo, y unas gotas de fenoftaleína se agregaron a las dispersiones y se agitaron por unos minutos. La titulación se realizó con NaOH 0.1M, y se registraron los ml de NaOH necesarios para titular las soluciones. El mismo procedimiento se realizó con el almidón nativo modificado.



**Fig. 2.11** Titulación de almidón nativo y almidón nativo modificado.

El grado de sustitución se calculó de la siguiente manera:

$$W_{MA}(\%) = \frac{98 * c * (V_0 - V_1)}{1000 * 2W} * 100 \quad \text{Ec. 2.6}$$

$$DS = \frac{162 * W_{MA}}{98 * (100 - W_{MA})} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde  $W_{MA}$  es el contenido de anhídrido maleico sustituido en porcentaje,  $W$  es la masa de muestra en gramos,  $c$  es la concentración de solución ácida hidrolítica molar,  $V_0$  es el volumen consumido de solución ácida hidrolítica en mililitros,  $V_1$  es el volumen consumido de solución acuosa hidrolítica por muestra esterificada en mililitros.

## 2.8 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja (FTIR) ha demostrado ser una técnica adecuada para la detección de grupos funcionales presentes en la estructura química de diversos materiales. Esta técnica fue utilizada para el estudio de almidón químicamente modificado en el Capítulo IV y para el estudio de la modificación de arcillas en el Capítulo V.

Se sabe que entre el almidón y el anhídrido maleico ocurre la reacción de esterificación, que resulta de la introducción de enlaces éster y dobles enlaces carbono-carbono dentro de la estructura molecular del almidón. Es decir, las reacciones de esterificación de las unidades de anhidroglucosa conducen a la aparición de nuevos grupos funcionales en la estructura química, así como a la reducción del número de hidroxilos presentes, este hecho se ve reflejado en los espectros infrarrojos de los compuestos estudiados.

Los espectros de FTIR fueron registrados mediante un Thermo Scientific Nicolet 6700 para un rango de frecuencias entre 4000 y 600  $\text{cm}^{-1}$ . Se realizó un promedio de 32 barridos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente.



**Fig. 2.12** Espectrómetro Infrarrojo FTIR Mattson Genesis II Instrument.

## 2.9 Reometría Capilar

El estudio reológico de polímeros es un aspecto importante debido a que las propiedades reológicas afectan el comportamiento durante el procesamiento y las características de los productos finales como por ejemplo: la estructura morfológica obtenida durante el procesamiento, aspectos superficiales de las piezas (inapropiadas condiciones de procesamiento pueden generar defectos o distorsiones) y anisotropía en las propiedades (RM, D et al. 2010).

Los polímeros son materiales que exhiben ambos comportamientos, viscoso y elástico (viscoelástico) bajo diferentes condiciones de tensión, deformación y temperatura. Este comportamiento no-Newtoniano, pseudoplástico puede ser modelado de una manera simple por el método de Ley de la Potencia:

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Ec. 2.8}$$

donde  $k$  es el índice de consistencia y  $n$  es el índice de ley de la potencia. Este índice de ley de la potencia es un indicador de sensibilidad del material a los esfuerzos de corte, o en otras palabras, el grado de comportamiento no-Newtoniano. Para fluidos Newtonianos  $n=1$ , y para fluidos pseudoplásticos  $n<1$ . A menores valores de  $n$ , mayor sensibilidad a los esfuerzos de corte presentará el material (Chhabra and Richardson 2008).

Las técnicas convencionales de procesamiento de polímeros tales como moldeo por inyección, moldeo por compresión, soplado, extrusión de perfiles o calandrado seguido de estampado o termoformado, comparten la característica de hacer fluir al polímero fundido a través de diferentes geometrías bajo flujos simples o combinados en diferentes rangos de esfuerzos y velocidades de corte. Las condiciones óptimas de procesamiento y el equipamiento utilizado estarán relacionados con las propiedades reológicas del material (Shenoy and Saini 1984).

Las propiedades reológicas se estudiaron usando un reómetro capilar, CEAST SR50, Instron. La prueba de Bagley se realizó con dos capilares de relación longitud (L) / diámetro (D) de 20 y 5, ambos con  $D = 1 \text{ mm}$  a  $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .





**Fig. 2.13** *Reómetro de extrusión capilar.*

## 2.10 Ensayo de Biodegradación en suelo

La biodegradabilidad de las muestras se estudió mediante la evaluación de la pérdida de peso en función del tiempo. Se cortaron diez cuadrados de cada muestra de 10mm x 10mm x 2mm. Se secaron en estufa de vacío a 30-35 °C durante 48 horas. Luego se pesaron y se registró el peso inicial de cada una de ellas. Por último fueron enterradas en macetas con tierra. El medio de biodegradación fue en presencia de microflora natural en tierra (tipo Pinocha). La tierra fue mantenida a aproximadamente 50 % de humedad relativa en peso y las muestras fueron enterradas a 15 cm de profundidad. Se pesaron las muestras una vez extraídas de la tierra con el objetivo de evaluar la absorción de agua de las mismas y luego se las seco en estufa de vacío durante 24 horas para evaluar la pérdida de peso producto de la degradación, con respecto al peso inicial.



**Fig. 2.14** *Ensayo de biodegradación en suelo: macetas con muestras en tierra.*

## **Capítulo III:** Preparación y caracterización de almidón termoplástico a escala planta piloto

### 3. Preparación y caracterización de almidón termoplástico a escala planta piloto

#### Resumen

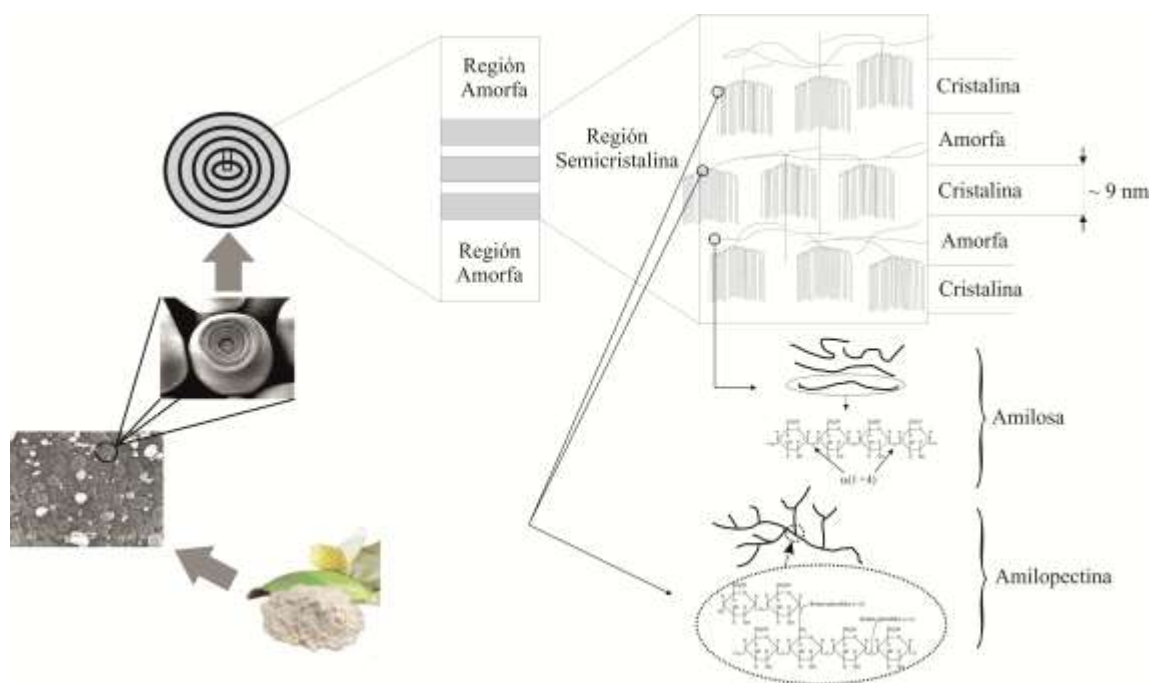
El almidón nativo se presenta en la naturaleza en forma de gránulos semicristalinos. En el interior de cada uno de los gránulos se presentan numerosos enlaces de hidrógeno entre las macromoléculas de almidón, que obstaculizan el movimiento de las moléculas, por lo que el almidón nativo tiene una capacidad de procesamiento deficiente por técnicas convencionales de procesamiento de polímeros. Puede obtenerse almidón termoplástico (TPS) mediante la desestructuración del gránulo en presencia de un plastificante adecuado y condiciones específicas de procesamiento. La naturaleza hidrofílica del almidón provoca que el material sea altamente sensible a los cambios en la humedad ambiente. Aún si el material es almacenado a humedad constante se ha observado que sus propiedades cambian en función del tiempo de almacenamiento debido a un fenómeno denominado “retrogradación” que conlleva cambios en la estructura cristalina del material. En este capítulo se estudió el procesamiento de almidón termoplástico por extrusión reactiva de doble tornillo, evaluando el cambio de propiedades del material en función de la temperatura de procesamiento, la formulación y el tiempo de almacenamiento. Se estudiaron los cambios en la cristalinidad del material, encontrándose que el tipo de cristalinidad cambia en función del tiempo y esto ejerce influencia en las propiedades relevantes para su aplicación como envases. Se pudo observar que la recristalización del almidón produce que este se rigidice en función del tiempo de almacenamiento aumentando su módulo elástico en más de un 50%. La elongación a la rotura es fuertemente dependiente de la absorción de humedad del material. La absorción de humedad no presentó variaciones en función del tiempo del almacenamiento, y la elongación a la rotura siguió esta misma tendencia. Los materiales fueron almacenados por debajo de su temperatura de transición vítrea, esto explica que posean mayor estabilidad en función del

tiempo de almacenamiento. Teniendo en cuenta la aplicación final del material (envases) se estudió la permeabilidad al vapor de agua (WVP), obteniendo valores dos órdenes de magnitud mayores a los envases tradicionales de polietileno, PET, polipropileno, etc. La formulación y las condiciones de procesamiento no alteraron significativamente las propiedades de los materiales. El parámetro que influyó de manera preponderante fue el tiempo de almacenamiento a humedad controlada.

### 3.1 Introducción

#### 3.1.1 Estructura del almidón nativo

El almidón, polisacárido completamente biodegradable biosintetizado por numerosas plantas, es uno de los recursos renovables más abundantes. Se utiliza como fuente de energía por la planta para lograr el proceso metabólico y se encuentra en forma de gránulos semicristalinos aislados con una variedad de tipos polimórficos y grados de cristalinidad. Un gránulo de almidón es un cuerpo altamente organizado de tamaño, forma y composición química dependiente de la fuente. No hay dos gránulos idénticos, son insolubles en agua fría y en la mayoría de los solventes orgánicos. El almidón es un homopolímero complejo de unidades  $\alpha$ -D-glucosa y se encuentra principalmente en dos formas estructurales y funcionalmente distintas: amilosa y amilopectina (**Fig. 3.1**) (French 1972, Soest and Vliegenthart 1997, Nafchi, Moradpour et al. 2013, Villar, Barbosa et al. 2017).



**Fig. 3.1** Representación esquemática de la estructura del gránulo de almidón.

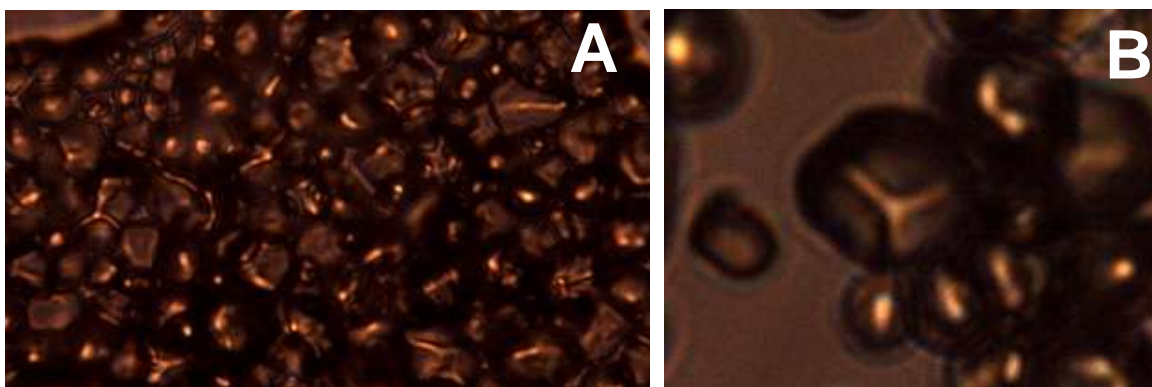
Idealmente, la fracción de amilosa lineal consiste en moléculas esencialmente idénticas en cuanto a estructura, con distinta longitud de cadena. Sin embargo, es un polímero lineal donde las unidades de glucosa se encuentran unidas por enlaces  $\alpha$ -(1-4), con algunos puntos de ramificación, que conforman las regiones amorfas de los gránulos de almidón. El peso molecular de la amilosa se encuentra entre  $10^1$  y  $10^2$  kg mol<sup>-1</sup>. La mayoría de los almidones, como el de trigo, maíz y papa, contienen un 20-30 % de amilosa, aunque existen almidones con un contenido alterado de amilosa, como el amilomaíz (contiene entre 50-80% de amilosa y proviene de maíz mutado) y los almidones *waxy* (almidones cerosos, los cuales contiene un porcentaje mayor al 99 % de amilosa y provienen de cereales mutados) (Soest and Vliegenthart 1997, Buléon, Colonna et al. 1998).

La amilopectina es un polisacárido ramificado compuesto de cientos de cadenas cortas (1→4)- $\alpha$ , que están interrelacionadas por enlaces  $\alpha$ -(1→6). La amilopectina es la responsable de la parte cristalina del almidón, aunque sus puntos de ramificación son parte de la zona amorfa. La amilopectina es una molécula considerablemente más grande que la amilosa, posee un peso molecular de entre  $10^7$  y  $10^9$  kg mol<sup>-1</sup>. Las cadenas unitarias de amilopectina son relativamente cortas en comparación con las moléculas de amilosa y presentan un amplio perfil de distribución. Típicamente, son de 18 a 25 unidades de largo en promedio, aunque el rango se amplía (entre 19-31) si se consideran también los almidones de alto contenido en amilosa.

El almidón aislado de ciertas fuentes botánicas puede presentar constituyentes menores tales como proteínas, lípidos, y grupos fosfato. Particularmente, ciertos lípidos presentes en almidones de maíz y arroz pueden acomplejarse junto a la amilosa y modificar su funcionalidad (Villar, Barbosa et al. 2017).

El almidón nativo presenta un ordenamiento de componentes organizados en anillos concéntricos (**Fig. 3.2a**). Un gránulo posee de 2 a 200 anillos de crecimiento que crecen de manera alternada entre regiones cristalinas y amorfas. Al estudiar la estructura del almidón en microscopio óptico de luz polarizada, se observan “*Cruces de Malta*” características de la orientación radial de

las macromoléculas, que muestran birrefringencia positiva (**Fig.3.2b**). Las Cruces de Malta indican la presencia de cierto orden molecular de los componentes del almidón en el gránulo sin referencia a ninguna forma cristalina (Buléon, Colonna et al. 1998).



**Fig. 3.2** Gránulos de almidón nativo de maíz por microscopía óptica de luz polarizada: a) anillos de crecimiento, b) cruz de malta, birrefringencia.

Las zonas cristalinas formadas por la sección lineal de las cadenas de amilopectina tienen un patrón de difracción de rayos X (DRX) específico, que indica una periodicidad de aproximadamente 9-10 nm dentro de la estructura granular. Adicionalmente, esta técnica se ha utilizado para identificar almidones de diferentes fuentes botánicas. Por un lado, los almidones provenientes de cereales presentan patrones arbitrarios denominados de tipo-A, mientras que los difractogramas de almidones provenientes de tubérculos, rizomas y maíz con alto contenido de amilosa presentan patrones tipo-B. Por otro lado, algunas semillas y leguminosas muestran un patrón de tipo-C que es una combinación entre tipo A y B. El patrón DRX de almidones nativos se modifica o se pierde cuando se produce la desestructuración del gránulo, por ejemplo, durante el proceso de gelatinización. Las estructuras cristalinas de ambos tipos A y B se organizan en hélices dobles, paralelas, de seis filas, con una distancia de repetición cristalográfica de 1.05 nm. La doble hélice de las cadenas de glucosa presenta enlaces de hidrógeno entre las dos cadenas; presentando una conformación muy compacta, sin espacios por ejemplo para el agua o cualquier otra molécula.



En el tipo A, las cadenas de amilopectina se cristalizan en una red monoclinica. Dentro de la celda unitaria, 12 unidades de glucopiranosilo están situadas en las dos hélices dobles empaquetadas en una disposición paralela. Mientras tanto, cuatro moléculas de agua se localizan entre las hélices, generando una estructura cristalina más densamente empaquetada. En la estructura cristalina tipo B, las cadenas se cristalizan en una red hexagonal de doble hélice al igual que la celda unidad de tipo A, pero con 36 moléculas de agua presentes, produciendo una estructura cristalina más abierta (Tester, Karkalas et al. 2004).

La forma cristalina tipo-V característica de la formación de complejos de amilosa con ácidos grasos y monoglicéridos, que aparece luego de la gelatinización del almidón, raramente se detecta en el almidón nativo, sin embargo se probó que los complejos amorfos amilosa-lípidos están presentes en los almidones de maíz, arroz y avena.

La abundancia relativa de estructuras cristalinas está influenciada por la relación amilosa / amilopectina, la masa molecular, el grado de ramificación y largo de las cadenas de amilopectina, y por supuesto de la fuente (Soest and Vliegenthart 1997). Como consecuencia de su estructura molecular, el almidón tiene un bajo porcentaje de cristalinidad, lo cual facilita su biodegradación (Ojedat 2013).

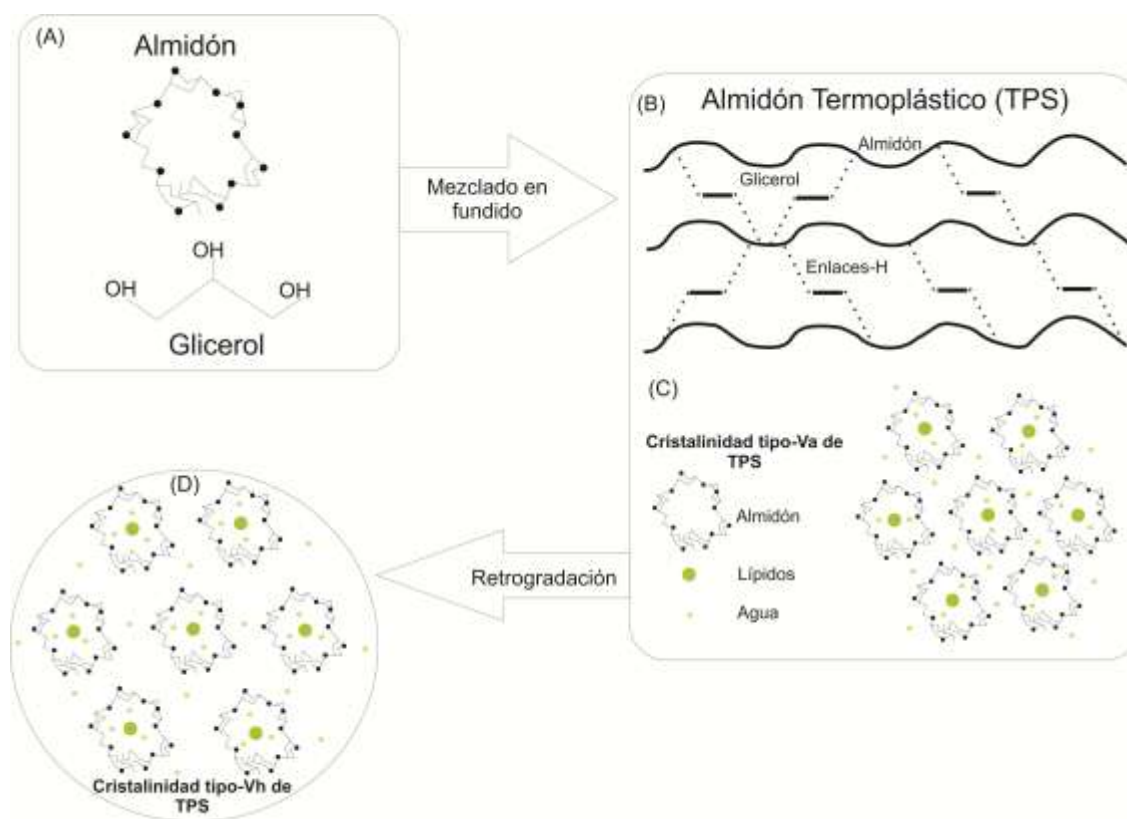
### 3.1.2 Almidón Termoplástico

Debido a los numerosos enlaces intermoleculares de hidrógeno entre las cadenas, la temperatura de fusión (Tf) del almidón es mayor a su temperatura de degradación. En consecuencia, para procesar y formar un material bioplástico, es necesario generar la disrupción estructural del gránulo procesándolo bajo acción de fuerzas térmicas y mecánicas, en presencia de un plastificante adecuado. Simultáneamente, ocurren algunos otros fenómenos, tales como la absorción de calor de los gránulos de almidón, la pérdida de cristalinidad, el aumento de la viscosidad de la suspensión, cambios en la conductividad eléctrica, y la difusión del plastificante. Este proceso se conoce con el nombre de *gelatinización* y el material que se obtiene es *almidón termoplástico* (TPS) (Li, Sarazin

et al. 2008, Nafchi, Moradpour et al. 2013). La gelatinización es una transición del tipo orden/desorden, que implica la difusión de disolventes hacia los gránulos para producir un proceso de hinchamiento y desestructuración del mismo. La estabilidad, transformación y propiedades físicas del TPS dependen de la naturaleza de las zonas amorfas y cristalinas presentes en la estructura del gránulo. Además la transformación del almidón nativo dependerá fuertemente de las condiciones del procesamiento y del contenido y tipo de plastificante utilizado (Avérous and Pollet 2012).

El plastificante más eficiente y comúnmente utilizado es el agua dado que el almidón es un material hidrofílico (Godbillot, Dole et al. 2006). A menudo se utiliza agua en adición a otro tipo de plastificante. Sin embargo, el contenido de agua y las propiedades del TPS dependen fuertemente de las condiciones de almacenamiento (tiempo, temperatura y humedad atmosférica relativa). Para resolver este inconveniente se recurre al uso de plastificantes menos volátiles, que presentan mayor eficiencia de plastificación. Estos compuestos (polioles), portadores de grupos hidroxilo, pueden interactuar con las cadenas de almidón a través de enlaces de hidrógeno. El glicerol es el plastificante de este tipo mayormente utilizado, pero también pueden utilizarse otros numerosos polioles, como el sorbitol, el xilitol, la fructosa, la glucosa y los glicoles. Sin embargo, estos plastificantes son aún más hidrofílicos que el almidón, en consecuencia son también sensibles a la humedad relativa (Róz, Carvalho et al. 2006).

Luego de la plastificación del almidón nativo, el TPS presenta la formación de estructuras cristalinas típicas denominadas  $V_H$ ,  $V_A$  y  $E_H$ , creadas debido a la presencia de residuos de hélices simples de amilosa (cristalinidad tipo-B) que influyen en el proceso de recristalización del material (**Fig.3.3**) (Garcia, Martino et al. 2000, Esmaeili, Pircheraghi et al. 2017). Además, estas estructuras se encuentran influenciadas por el tipo de plastificante utilizado y del agua presente en la estructura. A menor contenido de agua se favorece la recristalización de tipo  $V_A$ , mientras que las estructuras  $V_H$  y  $E_H$  son favorecidas por la presencia de agua y otros plastificantes tales como el glicerol (van Soest, Hulleman et al. 1996).



**Fig. 3.3** (A) Moléculas esquemáticas de almidón y glicerol. (B) Figura esquemática de las moléculas de glicerol con almidón y la formación de enlaces de hidrógeno inmediatamente luego del mezclado en fundido. (C) Cristalinidad tipo-Va que se forma luego del procesamiento en fundido con dos moléculas de agua por celda unidad. (D) Formación de cristalinidad tipo-Vh como resultado de la retrogradación, contiene tres moléculas de agua por celda unidad.

Las propiedades del TPS evolucionan con el tiempo como consecuencia de la reorganización molecular (fenómeno conocido como “retrogradación”), la cual es fuertemente dependiente de las condiciones de procesamiento y almacenamiento:

- Cuando las muestras son almacenadas por debajo de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), se produce envejecimiento físico con densificación de material (Thiewes and Steeneken 1997).
- Cuando  $T > T_g$ , las muestras se retrogradan produciéndose un aumento del porcentaje de cristalinidad (Lu, Jane et al. 1997).

El envejecimiento físico se observa en los materiales cuyo contenido de plastificante es inferior al 25% p/p (Shi, Liu et al. 2007). Este fenómeno induce aumento en la rigidez del material y una disminución en la deformación en la rotura. Por otro lado, la retrogradación tiene lugar luego de la cristalización de amilosa y se produce principalmente debido a la absorción de agua al interior de la matriz termoplástica, lo cual permite la reorganización molecular y la cristalización de amilopectina. Este proceso es lento ya que suele producirse luego de aproximadamente 30 días de almacenamiento e induce una fuerte variación de las propiedades mecánicas (Soest and Knooren 1997). A pesar de que los dos fenómenos se producen por causas diferentes, ambos inducen tensiones internas en el material, conduciendo a la fragilización caracterizada por un aumento de rigidez, correlacionada con una disminución de la deformación en rotura. Durante el almacenamiento, suele disminuir el contenido de plastificante debido a la migración de este, desde la matriz a la superficie y al medio ambiente, afectando las propiedades mecánicas del material (Yang, Yu et al. 2006).

### 3.1.3 Técnicas de Procesamiento

El TPS puede ser procesado utilizando las técnicas estándar de procesamiento de polímeros tanto a escala laboratorio como a escala planta piloto e industrial. La **Fig. 3.4** muestra fotografías de las técnicas de procesamiento comúnmente utilizadas para la preparación de TPS.



**Fig. 3.4** Técnicas de procesamiento para la preparación de TPS.

El método de “*casting*” es comúnmente utilizado a escala laboratorio para estudiar la gelatinización del almidón, plastificación, y las propiedades termomecánicas de films de TPS. En dicho método, el almidón, plastificante y demás aditivos se formulan en suspensión, y se somete a temperatura con agitación constante con el objetivo de gelatinizar el gránulo de almidón. Luego la suspensión caliente se vierte dentro de una placa de Petri, se enfría y se seca durante un tiempo adecuado. Los parámetros que interfieren en este tipo de procesamiento son: la temperatura, la velocidad de agitación y el tiempo, los cuales pueden afectar significativamente al TPS resultante.

Los mezcladores intensivos tipo Brabender, son máquinas para la producción en “*batch*” de mezclas homogéneas de polímeros, elastómeros, cerámicos u otras mezclas. La materia prima se carga a través de la abertura superior en el recipiente mezclador a temperatura controlada, donde es homogeneizada por tornillos de mezcla de geometría específica. Este tipo de procesamiento resulta útil para la preparación de pequeñas cantidades de muestra, en cortos tiempo y casi sin desperdicio de materia prima (Brabender 2016).

Para la manufactura a mediana y gran escala se recurre al procesamiento por extrusión. La extrusión de doble tornillo ha jugado un papel muy importante en el procesamiento de polímeros

como una de las tecnologías básicas de producción de compuestos y diversos productos tales como tubulares, autopartes, películas, etc. Las extrusoras de simple tornillo son ampliamente utilizadas para procesamiento generales de polímeros, tales como soplado de películas, calandrado y moldeo por inyección. Por otro lado, las extrusoras de doble tornillo son mayormente utilizadas para el procesamiento de compuestos reforzados con fibras, refuerzos de tamaño nanométrico y mezclas de polímeros previos al moldeo final. Las diferencias más significativas es que la extrusora de doble tornillo posee una mayor capacidad de fusión/mezcla, así como también una precisa estructura tornillo/barril segmentada con elemento de tornillo intercambiables y capacidad de desgasificación(Sakai 2013). Durante la gelatinización del almidón ocurren tres reacciones del tipo orden-desorden casi en simultaneo: 1) la pérdida de cristalinidad del gránulo, 2) absorción de calor lo cual confirma que el almidón está siendo alterado, y 3) la hidratación del almidón, acompañado del hinchamiento del gránulo y disminución del tiempo de relajación de las moléculas de agua. El modelo de gelatinización clásico en el cual el almidón es calentado en exceso de agua bajo condiciones de corte no es aplicable en el proceso de extrusión (Burgt, Woude et al. 1996). Durante la extrusión ambos la temperatura y los esfuerzos de corte contribuyen a la gelatinización y se busca minimizar el contenido de plastificantes que a su vez posean temperatura de ebullición lo suficientemente por encima de la de procesamiento para que el mismo no se volatilice previo al proceso de gelatinización. La viscosidad en fundido aumenta cuando disminuye el contenido de humedad resultando en un aumento de los esfuerzos de corte y por lo tanto en un mayor grado de gelatinización del material. Sin embargo debe tenerse en cuenta que la principal causa de degradación de polímeros son los esfuerzos de corte, con lo cual debe controlarse cuidadosamente dicho parámetro (Tzoganakis 1989, Stepto 2006). Particularmente los gránulos de almidón durante la gelatinización aumentan su susceptibilidad a los esfuerzos de corte (degradación mecánica) durante el proceso de extrusión (H, F et al. 2009).

## 3.2 Objetivos

Las experiencias realizadas en el presente capítulo tuvieron como objetivo general obtener almidón termoplástico en una línea de extrusión de doble tornillo y peletizado. Los objetivos particulares fueron los siguientes:

- Obtener un material polimérico totalmente biodegradable por extrusión reactiva de doble tornillo.
- Minimizar la degradación térmica del TPS durante el proceso de gelatinización.
- Minimizar el contenido de plastificante y el perfil de temperaturas en la extrusora.
- Optimizar la formulación y las condiciones de procesamiento para obtener gelatinización completa del almidón nativo, maximizar las propiedades mecánicas y minimizar la absorción de agua del TPS.
- Caracterizar morfológica, térmica y mecánicamente los distintos materiales en función de las condiciones de procesamiento y el tiempo de almacenamiento.

## 3.3 Materiales y Métodos

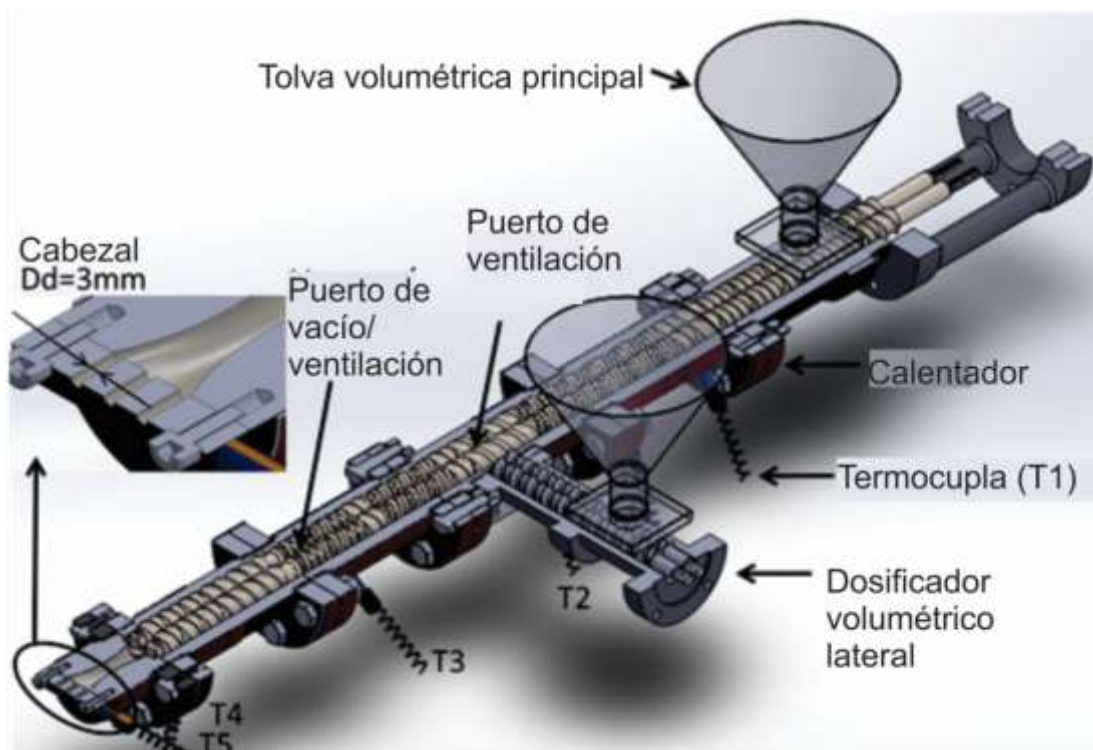
### 3.3.1 Materiales

Se utilizó almidón de maíz en forma de polvo provisto por "Distribuidora Dos Hermanos". Como plastificante se utilizó glicerol de 99% de pureza (DEM, Industria Argentina). Como lubricante de procesamiento se utilizó ácido esteárico (Kubo, Industria Argentina).

### 3.3.2 Preparación de almidón termoplástico

Se prepararon películas de almidón nativo con 30 % de plastificante mediante extrusión. Para ello se realizó una pre-mezcla de 69.5%p/p de almidón nativo, 30 %p/p de plastificante

(glicerol o una mezcla de glicerol y agua) y 0.5 %p/p de ácido esteárico. Las mezclas se introdujeron en una extrusora Extrualex Doble Argentina co-rotante “*intermeshing*” de doble tornillo cuya camisa consiste en 2 orificios interconectados cada uno de 18 mm de diámetro y relación longitud/diámetro (L/D)=25 con cinco zonas de calentamiento (**Fig. 3.5**). La velocidad de rotación de tornillos se mantuvo a 50 rpm obteniendo así caudales de entre 1 y 2 kg/h dependiendo de la composición del material y del perfil de temperatura utilizado.



**Fig. 3.5** Esquema extrusora co-rotante de doble tornillo.










El cabezal de salida consta de 3 capilares cada uno con un diámetro (Dd) de 3 mm y una longitud (Ld) de 20 mm. El puerto de vacío/ventilación solo se usó como ventilación. El sistema de alimentación lateral no fue utilizado.

La configuración del tornillo tiene un efecto significativo en la mezcla de componentes y la gelatinización del almidón. Se utilizaron diferentes combinaciones de varios tipos de elementos de












tornillo. La **Tabla 3.1** muestra los diferentes tipos de elementos de tornillo y la **Tabla 3.2** resume la combinación de ellos desde el alimentador volumétrico principal (a la derecha) hacia la salida de la extrusora (a la izquierda).

**Tabla 3.1.** *Diferentes tipos de elementos de tornillo de la extrusora de doble tornillo.*

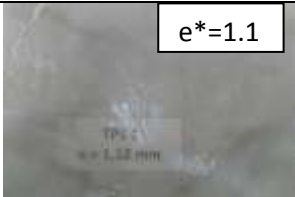



|                           |          | Elementos de tornillo con filetes   |   |   |   | Elementos de mezclado  |   |   |   | Blindaje de discos  |
|---------------------------|----------|---|---|---|---|--|---|---|---|---|
|                           |          | Elementos de filete simple  |   |   |   | Bloques de amasado   |   |   |   |   |
|                           |          |   |   |   |   | 1-tip <sup>a</sup>   | 1-tip <sup>b</sup>  | 2-tip   | 3-tip   |   |
| Número de Geometría       | →        | I   | II  | III   | IV  | V  | VI  | VII   | VIII  | IX  |
|                           |          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Sujeto                    | [Unidad] |   |   |   |   |  |   |   |   |   |
| Radio de camisa           | (Rb) mm  | 18  | 18  | 18  | 18  | 18   | 18  | 18  | 18  | 18  |
| Radio de filete           | (Rf) mm  | 12.35   | 12.35   | 12.35   |   |  |   |   |   | 11.06   |
| Radio de raíz de filete   | (Rs) mm  |   |   |   |   | ---  |   |   |   | ---   |
| Ancho de filete           | (W) mm   | 12  | 13.40   | 13.4  |   | ---  |   |   |   | ---   |
| Profundidad de canal      | (H) mm   | 3.62  | 7   | 3.48  |   |  |   |   |   | ---   |
| Longitud de los elementos | (Le) mm  | 30  | 80  | 80  | 40  | 22   | 25  | 25  | 35  | 26  |
| Ángulo de hélice          | (A) °    | ---   | ---   | ---   | ---   | 90   | 90  | 45  | 30  | ---   |

**Tabla 3.2.** *Combinación de los elementos de la Tabla 1 desde el alimentador volumétrico principal hacia la salida a lo largo del eje axial de la camisa.*

| Tipos de elementos de tornillo |        | I   | II  | IX  | VI  | VII   | VIII  | III   | V   | IV  |                       |
|--------------------------------|--------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|-----------------------|
|                                | Salida |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Alimentador principal |
| Combinación                    |        | x3  | x1  | x1  | x1  | x1  | x1  | x1  | x1  | x3  |                       |

Las materias primas se pre-mezclaron en un vaso de precipitados y luego se introdujeron en la tolva principal de la extrusora. La **Tabla 3.3** muestra los diferentes perfiles de temperatura utilizados desde la zona de alimentación hasta el cabezal junto con la formulación del plastificante utilizado y la nomenclatura de cada material.

**Tabla 3.3.** Composición de plastificante y condiciones de procesamiento en la preparación de TPS.

| Material    | Plastificante                               | Perfil de temperaturas (T1/T2/T3/T4/T5) (°C) | Foto de la película  |
|-------------|---|--|--|
| <b>TPS1</b> | 30% Glicerol                                | 90/100/110/120/120                           |   |
| <b>TPS2</b> | 30% Glicerol                                | 80/90/100/110/100                            |   |
| <b>TPS3</b> | 30% plastificante:<br>90% Glicerol+10% agua | 80/90/100/110/100                            |   |
| <b>TPS4</b> | 30% plastificante:<br>90% Glicerol+10% agua | 70/85/100/110/100                            |  |

*e\*=espesor de película [mm]*

Los filamentos (de ~3 mm de diámetro) que se extrajeron de la extrusora se enfriaron con aire a 20 ° C y se guiaron mediante un tren de enfriamiento hacia la peletizadora situada a 5 m de distancia del cabezal de la extrusora.



**Fig. 3.6** *Producto resultante de la extrusión: A) Peletizadora, B) almidón termoplástico peletizado, C) Prensa hidráulica*

Luego, se obtuvieron películas de  $\sim 1 \times 150 \times 200 \text{ mm}^3$  mediante moldeo por compresión utilizando la prensa hidráulica de la **Fig. 3.6c**, siguiendo el siguiente procedimiento: 10 min a  $120^\circ\text{C}$  y  $0 \text{ kg/cm}^2$ , 10 min a  $120^\circ\text{C}$  y  $50 \text{ kg/cm}^2$ , y finalmente enfriamiento del molde con agua hasta  $30^\circ\text{C}$ . Los materiales se acondicionaron a 50% de HR desde el momento en que se hicieron las películas, y se caracterizaron en diferentes etapas durante el envejecimiento (1 semana, 1 mes, 4 meses y 9 meses). Para ello se utilizó una solución 80 %p/p de glicerina y se almacenaron en un recipiente hermético.

### 3.3.3 Caracterización

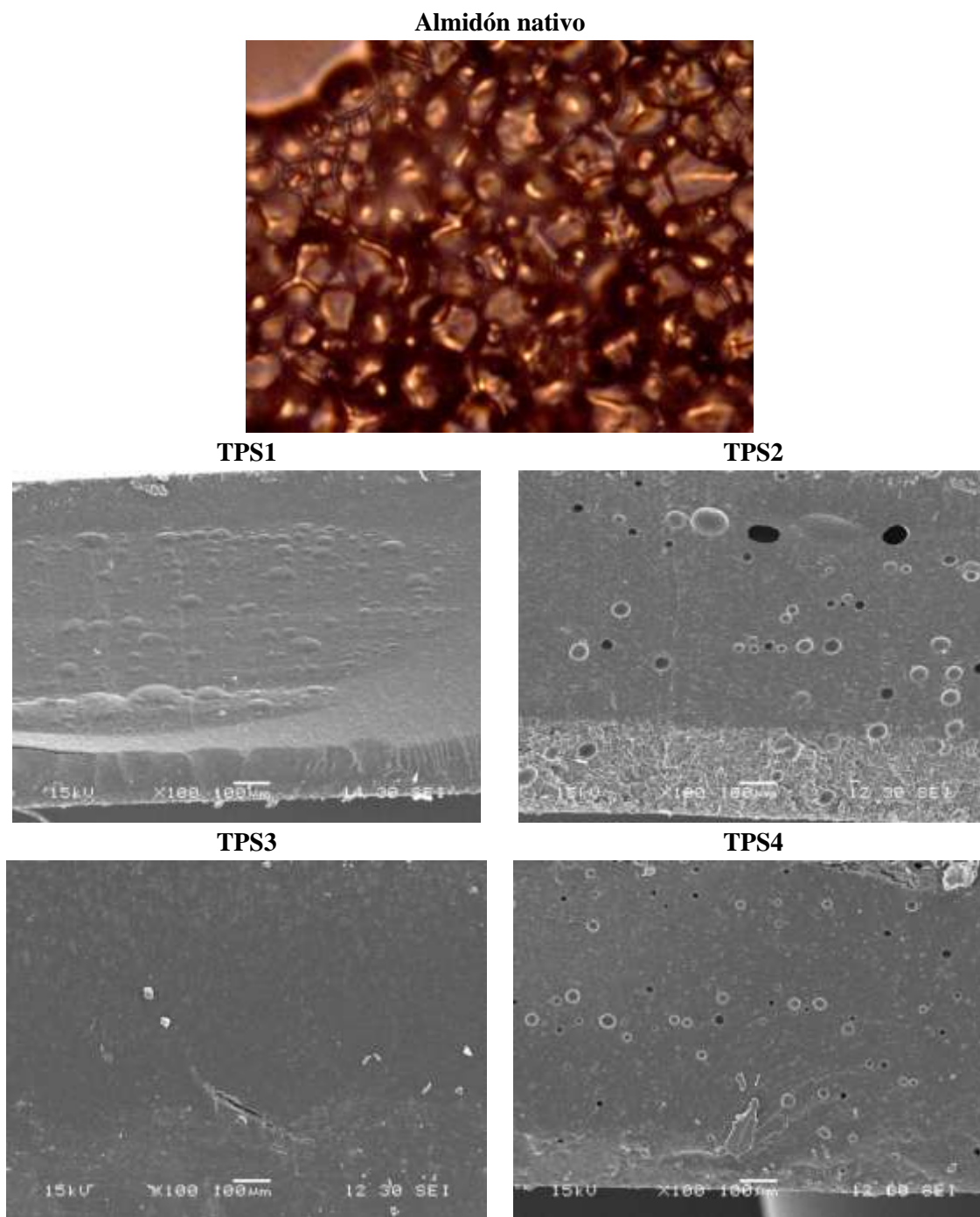
Para cada tiempo de almacenamiento se estudió la morfología (microscopía óptica con luz polarizada (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX)), las propiedades térmicas (termogravimetría y calorimetría diferencia de barrido), las propiedades

mecánicas (ensayos de tracción uniaxial), la absorción de agua y las propiedades de barrera (permeabilidad al vapor de agua). Los métodos utilizados para la caracterización de los materiales en estudio se detallaron en el Capítulo II correspondiente a la sección de Materiales y Métodos.

## 3.4 Resultados y Discusión

### 3.4.1 Análisis morfológico (SEM, DRX): gelatinización, estabilidad de la microestructura y retrogradación

El primer paso para la optimización de la formulación del material y la técnica/parámetros de procesamiento en la síntesis del almidón termoplástico es estudiar la efectividad para obtener la gelatinización completa del almidón nativo. La técnica más simple para analizarlo es SEM). La **Fig. 3.7** muestra las micrografías de Microscopía Óptica del almidón nativo y de SEM de las muestras de TPS.



**Fig. 3.7** Micrografías de los gránulos de almidón nativo sin procesar y de la superficie crio-fracturada de todas las muestras de TPS luego de 1 semana del proceso de extrusión.

Una fase continua observada en la superficie crio-fracturada es una indicación de gelatinización completa mientras que los gránulos de almidón nativos residuales dispersos en la fase

continúa indican una desestructuración incompleta de los gránulos de almidón (Schmitt, Guidez et al. 2015). TPS3 es el único caso en el que se logró la gelatinización completa. Comparando TPS1 y TPS2, ambos con 30 % en peso de glicerol como plastificante, se pueden observar más gránulos residuales de almidón en TPS2, lo cual se atribuye al mayor perfil de temperatura utilizado durante la extrusión del TPS1. Se obtuvo el mismo resultado comparando TPS3 y TPS4 que tenían la misma composición plastificante pero TPS3 fue procesado con un perfil de temperatura de extrusión más alto, en consecuencia la matriz TPS3 no mostró gránulos residuales. Comparando TPS1 y TPS3, se utilizó un perfil de temperatura de extrusión más alto para el TPS1, pero se obtuvo la gelatinización completa solo en TPS3. Este resultado se puede atribuir a la sustitución parcial de glicerol por agua como plastificante.

Cabe destacar que uno de los objetivos buscados era la minimización del perfil de temperaturas en la extrusora para evitar la degradación térmica durante el procesamiento. La sustitución parcial del glicerol por agua fue la estrategia más eficiente para cumplir con este requisito.

La técnica de DRX se puede utilizar para analizar la efectividad de la gelatinización, pero se usa principalmente para estudiar la estabilidad de la microestructura y la retrogradación. A partir de este análisis es posible investigar los cambios en el tipo de cristalinidad de los materiales estudiados en función del tiempo de almacenamiento.

Teniendo en cuenta la fuente de la cual se extrae el almidón nativo, se exhiben diferentes patrones de DRX. Los almidones que provienen de cereales presentan difractogramas de tipo-A, los almidones cuya fuente son raíces y aquellos ricos en amilosa presentan diagramas de tipo-B; y por último, los almidones extraídos de leguminosas presentan diagramas de tipo-C (KATZ and ITALLIE 1930, F. 1988). Los almidones nativos cuya microestructura cristalina es de tipo-A y tipo-B poseen estructuras de doble hélice de seis pliegues. La densidad de empaquetamiento de las celdas unidad de seis hélices es la mayor diferencia entre estas estructuras. Cuando el almidón nativo se desestructura luego del proceso de gelatinización por acción de temperatura y esfuerzos de

corte, por ejemplo mediante el proceso de extrusión de doble tornillo, la amilosa, que es un polímero esencialmente lineal, abandona el gránulo y recristaliza en diferentes estructuras cristalinas conocidas como tipo-Va, tipo-Vh y tipo-Eh. En el caso de los almidones nativos que provienen de cereales estas estructuras surgen de complejos formados por amilosa y lípidos (Bail, Bizot et al. 1999). Por otro lado, la amilopectina, recristaliza en la estructura cristalina tipo-B durante la retrogradación (LOURDIN, BIZOT et al. 1997).

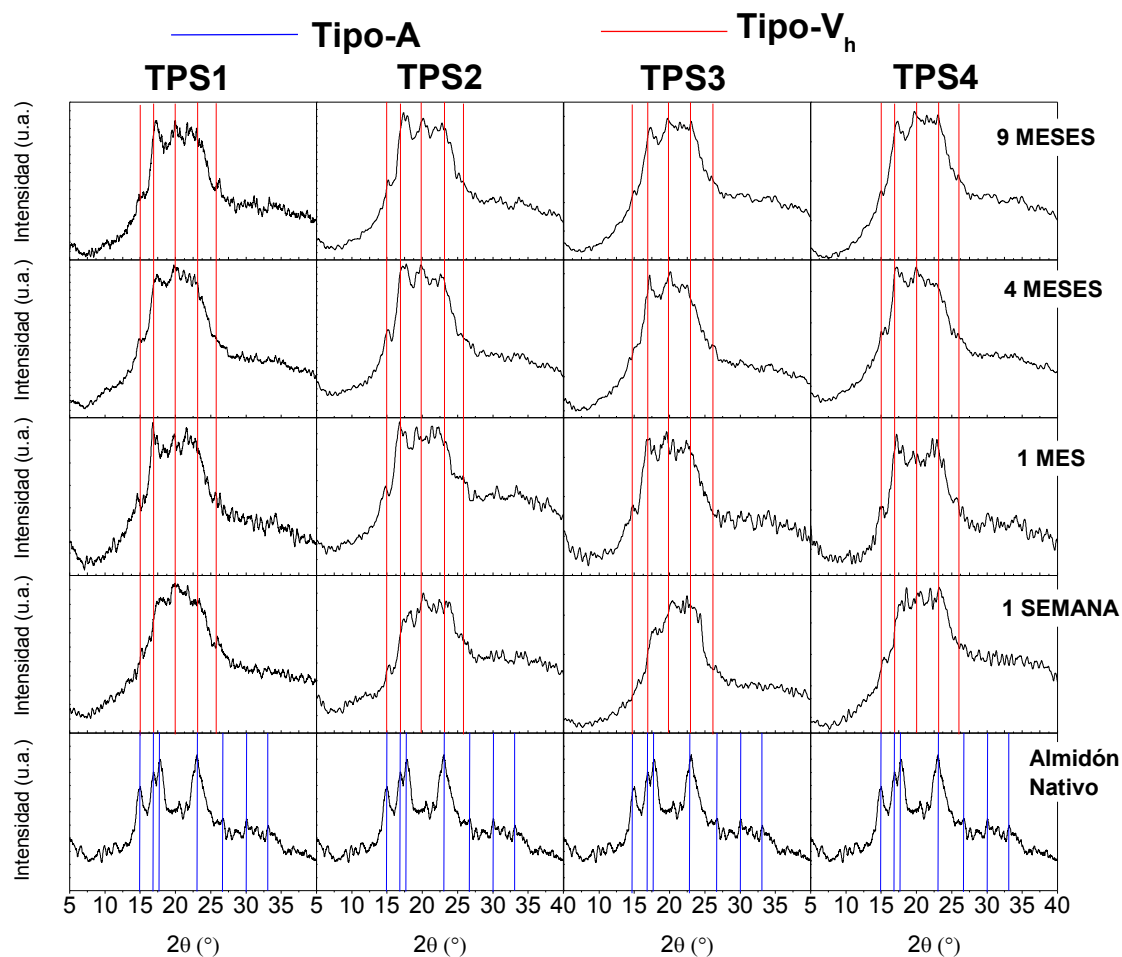
La **Tabla 3.4** resume las posiciones  $2\theta$  extraídas de literatura correspondientes a los picos característicos de DRX de las diferentes estructuras cristalinas (tipo-A, B, C, Va, Vh, Eh) que presentan los difractogramas de almidón nativo y termoplástico (Zobel, French et al. 1967, Yamashita and Monobe 1971, Winter and Sarko 1974a, Winter and Sarko 1974b, Mercier, Charbonniere et al. 1980, Rappenecker and Zugenmaier 1981, Buleon, Delage et al. 1990, Brisson, Chanzy et al. 1991).

**Tabla 3.4.** Posición  $2\theta$  de las posibles estructuras cristalinas presentes en el almidón nativo y termoplástico.

| Tipo           | Ángulo $2\theta$ (°) |          |         |                |                |                |         |        |        |        |        |
|----------------|----------------------|----------|---------|----------------|----------------|----------------|---------|--------|--------|--------|--------|
|                | A                    | B        | C       | V <sub>a</sub> | V <sub>h</sub> | E <sub>h</sub> |         |        |        |        |        |
| A              | 14.8i*               | 16.6 mi* | 17.7 i  | 22.6 mi        | 26.3 d*        | 30.1 m*        | 33.2 d  |        |        |        |        |
| B              | 5.5 m                | 10.8 m   | 14.8 i  | 17.0 mi        | 19.3 i         | 22.1 mi        | 23.8 i  | 26.1 d | 30.9 d | 34.0 m |        |
| C              | 14.8 i               | 16.8 mi  | 17.6m   | 22.6 i         | 30.2 d         | 33.5 d         |         |        |        |        |        |
| V <sub>a</sub> | 7.9 i                | 13.4 mi  | 13.6 mi | 15.8 m         | 19.4 m         | 20.8 mi        | 26.3 d  |        |        |        |        |
| V <sub>h</sub> | 7.5 i                | 13.0 mi  | 13.3 i  | 14.9 d         | 17.0 m         | 18.8 m         | 19.8 mi | 22.2 m | 22.6 m | 25.2 m | 28.8 d |
| E <sub>h</sub> | 6.9 m                | 12.0 m   | 18.4 i  |                |                |                |         |        |        |        |        |

\* Intensidad Cualitativa: mi=muy intenso; i=intenso; m=medio; d=débil.

La **Fig. 3.8** presenta los gráficos de rayos X en función del tiempo de almacenamiento a 50%HR para el almidón nativo y las diferentes formulaciones de almidón termoplástico procesadas.



**Fig. 3.8** Diagramas de difracción de rayos X de almidón nativo y de las diferentes formulaciones de TPS en función del tiempo de almacenamiento.

En el caso del almidón nativo, se puede reconocer una estructura cristalina de tipo-A comparando los datos de la **Tabla 3.4** con la posición de los picos en la gráfica. El mismo resultado fue obtenido por Esmaeili y col. (Esmaeili, Pircheraghi et al. 2017) para el almidón nativo de maíz. Se informó que la estructura cristalina del tipo-A del almidón nativo del maíz se transforma en una estructura cristalina tipo- $V_a$  justo después de la plastificación cuando se utiliza glicerol y/o agua como plastificante, mientras que los cristales del tipo- $V_a$  son inestables y pueden transformarse al tipo- $V_h$  durante el almacenamiento, proceso también conocido como *retrogradación* (Esmaeili, Pircheraghi et al. 2017). La retrogradación también puede atribuirse a cambios en la intensidad de



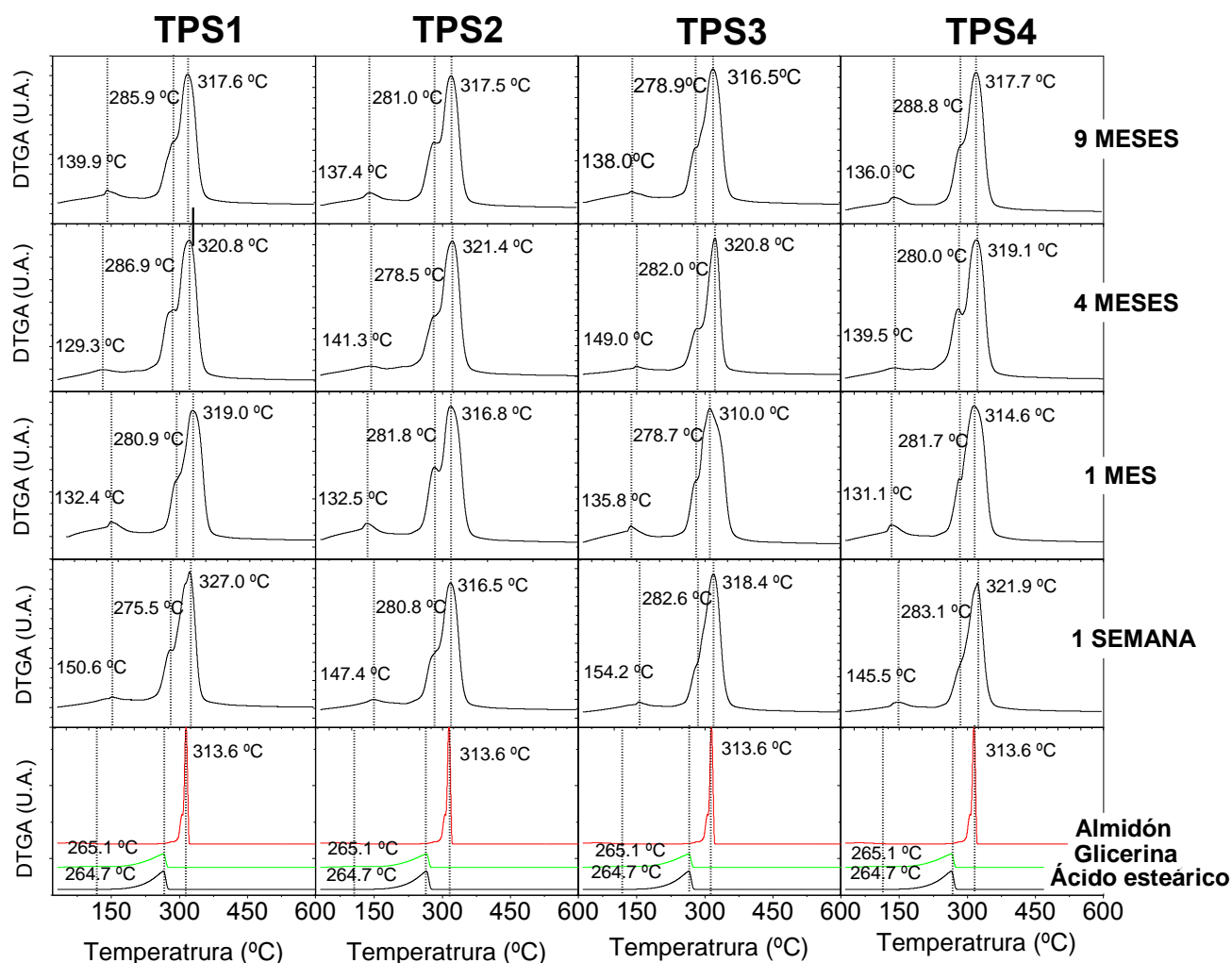
todos o algunos picos correspondientes a la misma estructura cristalina (Shanks, Wasantha et al. 2011). Se puede ver en la **Fig. 3.8** que el fuerte pico de almidón nativo alrededor de  $14.8^{\circ}$  se transforma en un pico débil mientras que el pico muy fuerte de almidón nativo en  $16.6^{\circ}$  se transforma en un pico de intensidad media en las mismas posiciones para todas las muestras de TPS en 1 semana. Esta transformación se puede atribuir a la estructura cristalina de tipo  $V_h$  formada después de la gelatinización (Battagazzore, Bocchini et al. 2015). La intensidad de estos picos aumentó de 1 semana a 1 mes de almacenamiento y luego no cambió significativamente entre 1 y 9 meses. La mayor intensidad en estas posiciones  $2\theta$  para TPS puede atribuirse a la formación progresiva de la estructura cristalina de tipo- $V_h$  durante la retrogradación que parece detenerse en algún momento entre 1 semana y 1 mes de almacenamiento. El fuerte pico de almidón nativo a  $17.7^{\circ}$ , que está estrictamente relacionado con la estructura tipo-A, está ausente para TPS3 mientras que para las formulaciones TPS1, TPS2 y TPS3 la intensidad es menor pero no desapareció completamente, lo que puede atribuirse a una gelatinización incompleta tal como fue observado por SEM. Un pico muy fuerte a  $19.8^{\circ}$  está presente en las representaciones de todas las formulaciones de TPS y su intensidad no cambia significativamente en función de los tiempos de almacenamiento. Este pico no se observó en los patrones de almidón nativo y se atribuye a la estructura de tipo- $V_h$ . El almidón nativo también muestra un pico muy fuerte a  $22.6^{\circ}$  correspondiente a los cristales de tipo-A. Este pico se transforma en uno de intensidad media para todas las formulaciones de TPS indicando la transformación de cristalinidad a tipo- $V_h$  aunque su intensidad no cambia significativamente en función del tiempo. Finalmente, se observó un pico a  $25.2^{\circ}$  en los gráficos de TPS con una intensidad creciente en función del tiempo, que se encontraba ausente en el almidón nativo. Este pico se atribuye estrictamente a la estructura de tipo- $V_h$  y muestra evidencia de retrogradación en las muestras de TPS

Como conclusiones parciales del análisis morfológico, se puede mencionar en primer lugar que las técnicas de SEM y DRX demostraron que TPS3 era la única combinación de tipo/contenido de plastificante y condiciones de procesamiento que conduce a gelatinización completa. Este

fenómeno se atribuyó a la sustitución parcial de glicerol por agua como plastificante. Esta estrategia también permitió disminuir el perfil de temperatura a lo largo de la extrusora lo cual también es deseable con el objetivo de minimizar la degradación térmica del producto final. Con respecto al análisis de DRX, se confirmó la retrogradación a partir de los cambios en la intensidad de los picos correspondientes a la estructura cristalina de tipo- $V_h$  de TPS. Este fenómeno puede cambiar las propiedades finales de estos materiales, por lo que es necesario estudiar las propiedades térmicas y mecánicas y la absorción de agua en función del tiempo, centrándose en las aplicaciones de envasado. Los cambios en el tipo de estructura cristalina de TPS no se observaron probablemente porque las muestras de TPS se caracterizaron por DRX después de 1 semana del proceso de extrusión. La caracterización de DRX justo después de la gelatinización se realizará en trabajos futuros para verificar la retrogradación de la estructura de tipo- $V_a$  a tipo- $V_h$ . En caso de que suceda, este tipo de proceso de retrogradación ocurre durante la primera semana desde la extrusión y no tiene relevancia, centrándose en la aplicación final de estos materiales como productos para envases.

### 3.4.2 Análisis Térmico

La degradación térmica del material durante el procesamiento por métodos industriales tales como la extrusión, inyección, termo-compresión, calandrado y soplado es condicionada por su comportamiento reológico en fundido y sus transiciones térmicas, lo cual determina las condiciones óptimas de procesamiento, así como también sus propiedades finales. El análisis termogravimétrico es la técnica convencional más popular utilizada para el estudio de la estabilidad térmica y la descomposición de polímeros. Los resultados del análisis termogravimétrico de cada uno de los materiales de partida y de las mezclas de almidón termoplástico en función del tiempo de almacenamiento se muestran en las **Fig. 3.9**.



**Fig. 3.9** Derivada de la masa residual DTGA en función de la temperatura de los materiales de partida (almidón nativo, glicerina y ácido esteárico) y de las diferentes formulaciones de TPS en función del tiempo de almacenamiento.

Uno de los principales inconvenientes en la utilización de TPS es la evaporación del plastificante a la temperatura de procesamiento. Sin embargo, el DTGA del glicerol presenta un pico característico con una temperatura de máxima velocidad de pérdida de masa de 265 °C con lo cual se asegura que durante el procesamiento no se produce evaporación de glicerol. Por otro lado, todas las formulaciones de TPS procesadas presentan una degradación térmica en tres pasos. En primer lugar, entre 80 °C y 170 °C, se produce la evaporación del agua presente en el almidón y además en el caso de TPS3 y TPS4 del agua utilizado como plastificante. El segundo paso de degradación es el del glicerol, el cual se solapa con el inicio del proceso de degradación del almidón

y se produce entre 230°C y 290°C. Por último se produce la degradación del almidón, la cual se observa a una mayor temperatura que la degradación del almidón nativo para todas las formulaciones de TPS.

La energía de activación para que ocurra la degradación del material puede ser calculada mediante el ensayo de TGA y las curvas de derivada de la masa residual en función de la temperatura utilizando el método integral propuesto por Horowitz y Metzger desarrollado en la siguiente ecuación:

$$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = E_t \cdot \frac{\theta}{R \cdot T^2} \quad \text{Ec. 3.1}$$

dónde:  $\alpha$  es la fracción de descomposición

$R = 9.81 \text{ J/K.mol}$ , es la constante de los gases

$\theta = T - T_{\max}$ ,  $T$  es la temperatura y  $T_{\max}$  es la temperatura de la máxima velocidad de pérdida de masa

$E_t$  puede ser calculada de la pendiente de la curva  $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$  versus  $\theta$  entre  $-10 > \theta < 10$ . Los resultados obtenidos se encuentran en la **Tabla 3.5**.

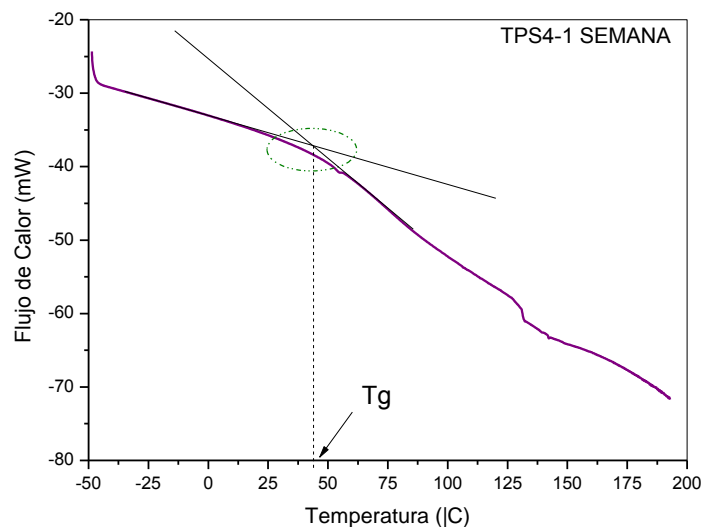
**Tabla 3.5.** *Parámetro termogravimétricos de las formulaciones de almidón termoplástico en función del tiempo.*

| Muestra |          | $T_{\max}$ (°C) | Pendiente (mol/K) | $E_t$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) |
|---------|----------|-----------------|-------------------|-------------------------------|
| TPS1    | 1 semana | 327             | 0.03631           | 108.62                        |
|         | 1 mes    | 319             | 0.03189           | 92.88                         |
|         | 4 meses  | 321             | 0.03404           | 99.74                         |
|         | 9 meses  | 318             | 0.03535           | 102.47                        |
| TPS2    | 1 semana | 317             | 0.03715           | 182.00                        |
|         | 1 mes    | 317             | 0.03112           | 152.53                        |
|         | 4 meses  | 321             | 0.03491           | 163.73                        |
|         | 9 meses  | 318             | 0.03417           | 167.67                        |
| TPS3    | 1 semana | 318             | 0.04052           | 199.14                        |
|         | 1 mes    | 310             | 0.03155           | 152.85                        |
|         | 4 meses  | 321             | 0.04793           | 236.51                        |
|         | 9 meses  | 317             | 0.03537           | 173.27                        |
| TPS4    | 1 semana | 322             | 0.04035           | 199.48                        |
|         | 1 mes    | 315             | 0.03400           | 166.02                        |
|         | 4 meses  | 319             | 0.03384           | 166.75                        |
|         | 9 meses  | 318             | 0.03626           | 178.00                        |

El TPS3 y TPS4 presentan mayores energías de activación, con lo cual se puede concluir que poseen enlaces de hidrógeno más fuertes que el resto de las formulaciones. Esto se debe a la sustitución parcial del glicerol con agua, las moléculas de agua tienen un menor tamaño y penetran más fácilmente entre las moléculas de almidón, generando una estructura fuertemente enlazada y por lo tanto muestra una mayor energía de activación para la degradación térmica. Este hecho contribuye a mejorar las propiedades mecánicas de dichos materiales (Esmaeili, Pircheraghi et al. 2014).

La **Fig. 3.10** muestra el gráfico obtenido por DSC para el TPS4 luego de 1 semana de almacenamiento donde se indica la metodología de cálculo de la temperatura de transición vítrea

( $T_g$ ) del material. Curvas similares fueron obtenidas para todas las formulaciones y tiempos de almacenamiento.



**Fig. 3.10** Curva de DSC mostrando la metodología de cálculo de la  $T_g$  del material.

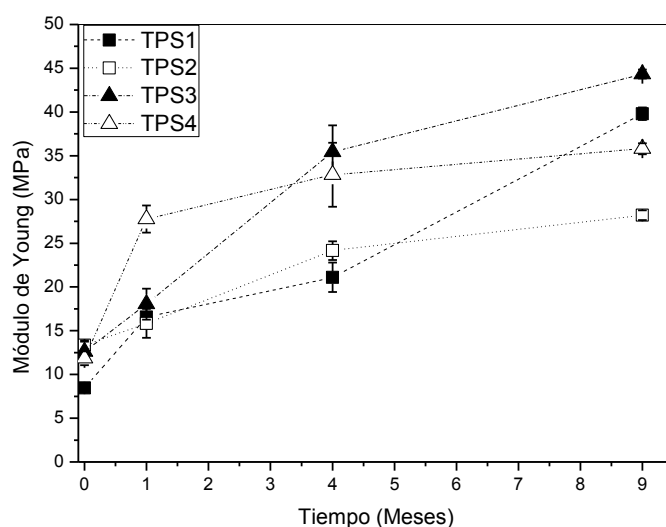
Las muestras fueron almacenadas a temperatura ambiente, con lo cual se encontraban por debajo de su  $T_g$ . Chung y col (Chung and Seung-TaikLim 2003) concluyeron que cuando las muestras basadas en almidón son almacenadas por debajo de su  $T_g$  y cuentan con el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico, los valores de  $T_g$  comienzan a descender; la movilidad de las cadenas poliméricas se produce uniformemente cuando el TPS vítreo alcanza el equilibrio. Este resultado concuerda con los resultados de retrogradación observados por DRX donde el efecto significativo parece producirse entre 1 semana y 1 mes de almacenamiento período luego del cual parece alcanzarse un tipo de estructura cristalina de equilibrio produciendo de ahí en más solo cambios en el porcentaje de cristalinidad. A su vez, la disminución de la  $T_g$  a partir de 1 mes de almacenamiento puede favorecer este proceso de recristalización antes mencionado.

El estudio expuesto con anteriormente se realizó con un DSC Perkin Elmer Pyris, cuya capacidad no permitió comenzar los ensayos a una temperatura menor de  $-60^{\circ}\text{C}$ . Esto implicó la imposibilidad de observar que las formulaciones presentaban dos temperaturas de transición vítrea.

En noviembre de 2017 el grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos adquirió un equipo DSC TA Q2000 cuya capacidad permitía comenzar los ensayos a una temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$ . Se realizaron ensayos en dicho equipo a la formulación de TPS3, en donde se encontró que efectivamente el material presentó dos temperaturas de transición vítrea centradas en  $-70^{\circ}\text{C}$  y  $50^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, causado por la separación de la mezcla en la fase rica en glicerol y la fase rica en almidón (Forssell, Mikkila et al. 1997, Forssell, Hulleman et al. 1999). Shi y col. (Shi, Liu et al. 2007) reportaron que la región de transición superior es causada por un cierto grado de heterogeneidad en el material de prueba. La transición superior se debe a la fase rica en almidón, mientras que la transición inferior se debe a una fase pobre en almidón, que es rica en contenido de glicerol y agua, pero que aún contiene una pequeña cantidad de moléculas de almidón. La separación de fases en el material se produce cuando el contenido de glicerol se encuentre por encima de un valor umbral para el sistema utilizado. En el caso de las formulaciones estudiadas en este trabajo, si bien la presencia de las 2 Tg es una evidencia de cierto grado de separación de fases en el material, no hubo evidencia de exudación de glicerol en la superficie de las muestras para ninguna formulación ni tiempo de almacenamiento, el cual hubiese sido un inconveniente mayor pensando en la aplicación final de estos materiales. La exudación también tiene una relación significativa con la humedad. Cuando la humedad del ambiente es lo suficientemente baja, el agua dentro del material se difunde al ambiente, lo que resulta en la exudación del glicerol. Cuando la humedad ambiental es lo suficientemente alta, el TPS absorberá agua del medio ambiente y, por lo tanto, la exudación de glicerol difícilmente ocurrirá (Liu 2002). Por estas razones en las siguientes secciones se propone caracterizar los materiales optimizados no solo en función del tiempo sino también de la humedad relativa de almacenamiento.

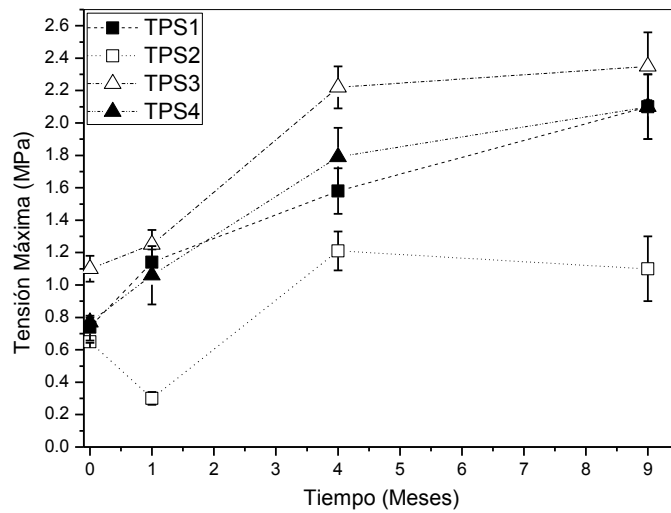
### 3.4.3 Propiedades Mecánicas

El comportamiento mecánico de las formulaciones en función del tiempo almacenadas a 20°C y 50% de HR fue estudiado en un periodo de 9 meses. En las **Figs. 3.11, 3.12 y 3.13** se muestran los valores de módulo de Young, tensión máxima y elongación a la rotura, respectivamente, de cada una de las formulaciones en función del tiempo de almacenamiento.

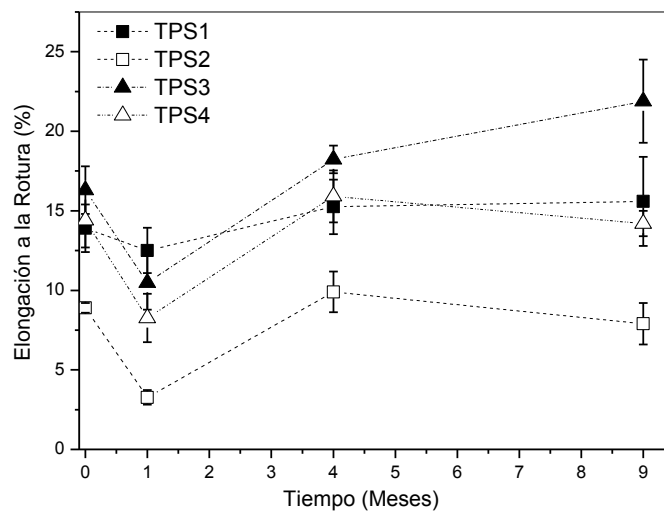


**Fig. 3.11** Módulo de Young en función del tiempo de almacenamiento para todas las formulaciones de TPS.





**Fig. 3.12** Tensión máxima en función del tiempo de almacenamiento para todas las formulaciones de TPS.



**Fig. 3.13** Elongación a la rotura en función del tiempo de almacenamiento para todas las formulaciones de TPS.

En primer lugar, cuando el glicerol es utilizado como plastificante, se incorpora a la red de almidón, disminuyendo las interacciones directas y la proximidad entre las cadenas de almidón. Este hecho facilita los movimientos de dichas cadenas poliméricas cuando se aplican esfuerzos de tracción a las muestras, mejorando así su flexibilidad (Van Soest, De Wit et al. 1996). Se observa

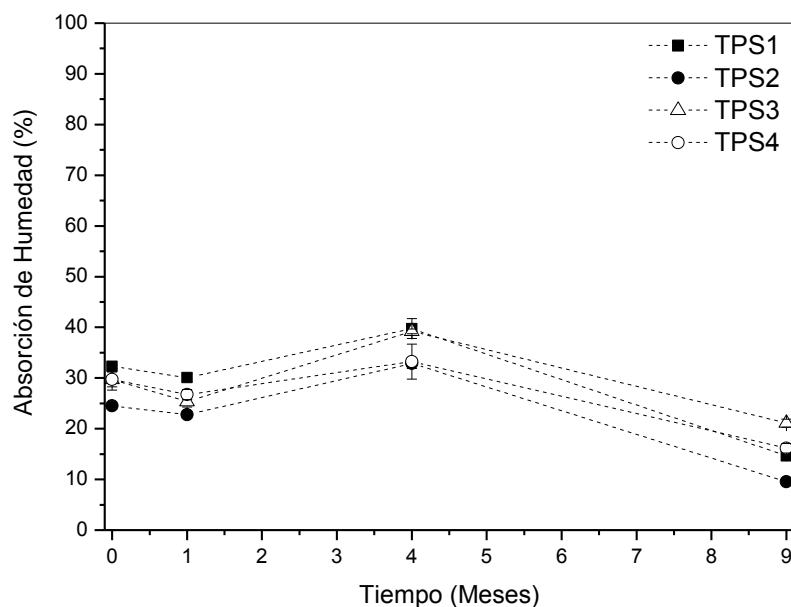
mayor módulo de Young y tensión máxima para TPS3 y TPS4 en comparación con TPS1 y TPS2. Este resultado puede estar relacionado con la evaporación de agua que formaba parte de la formulación del plastificante durante el procesamiento de TPS3 y TPS4. De esta manera, el porcentaje en peso de glicerol en las películas preparadas a partir de TPS3 y TPS4 es menor que en TPS1 y TPS2 lo cual puede conducir a incrementos en las propiedades antes mencionadas. La gelatinización completa observada sólo en el caso de TPS3 puede también haber influido en la obtención de mayores valores de módulo de Young para esta muestra ya que los gránulos residuales de almidón nativo pueden actuar como defectos en la fase continua de TPS. Por otro lado, se observa una tendencia de incremento del módulo de Young y tensión máxima en función del tiempo de almacenamiento para todas las muestras. Esto puede estar relacionado con el fenómeno de retrogradación observado por DRX (Mali, Grossmann et al. 2006). El almidón termoplástico consiste en una red molecular de amilosa semicristalina y amilopectina con algunos segmentos granulares (compuestos de gránulos hinchados residuales, gránulos parcialmente fundidos, deformados y rotos, así como el almidón recrystalizado). Con el paso del tiempo, un aumento en el número de las regiones cristalinas actúa como puntos de entrecruzamiento física que resulta en una red reforzada, por este motivo la rigidez de los materiales aumenta. Sin embargo se esperaría que la elongación a la rotura disminuya. Este comportamiento no fue el expuesto, sino que la elongación a la rotura se mantuvo aproximadamente constante. La elongación a la rotura depende fuertemente de la absorción de agua, los materiales que poseen alta absorción tienden a disminuir su elongación a la rotura. Se atribuye los resultados observados en la elongación a la rotura a un balance entre el grado de gelatinización, retrogradación y absorción de agua (Soest, Hullemann et al. 1996).

A partir de estos ensayos se seleccionó al TPS3 como la formulación óptima considerando propiedades mecánicas para aplicaciones en envases ya que presentó los mayores valores de módulo de Young y elongación a la rotura.

### 3.4.4 Absorción de Humedad

La absorción de humedad del almidón termoplástico es una de sus principales desventajas. Las moléculas de agua absorbidas juegan el rol de un nuevo plastificante presente en el material, y pueden ser las causantes de acelerar la retrogradación del material en función del tiempo de almacenamiento, afectando además a las propiedades mecánicas (Esmaeili, Pircheraghi et al. 2014).

Se realizaron ensayos de absorción de humedad a 90% de HR. En primer lugar se observó que todas las muestras para cada uno de los tiempos de ensayo, alcanzaron el equilibrio de absorción luego de dos semanas de comenzado el ensayo. La **Fig. 3.14** muestra los valores de absorción de humedad en equilibrio para todos los TPS a distintos tiempos de almacenamiento.



**Fig. 3.14** Absorción de humedad de todas las formulaciones de TPS en función del tiempo de almacenamiento.

Para cada tiempo de almacenamiento todos los valores de absorción de agua en equilibrio se ubicaron dentro de un  $\pm 5$  % y las tendencias fueron aleatorias lo cual se puede deber a un balance entre los distintos factores que afectan esta propiedad: degradación de la matriz, cambios en la cristalinidad, diferencias en la formulación de plastificante y grado de gelatinización. Por otro lado,

hasta los 4 meses de almacenamiento no hay variaciones significativas en los valores para una misma muestra mientras que se observa una leve disminución de 4 a 9 meses que podría estar relacionada con la degradación del TPS.

Una de las estrategias de optimización del TPS fue la disminución de su absorción de humedad. No se observaron variaciones significativas de esta propiedad entre las distintas muestras, por lo tanto las propiedades mecánicas se mantienen hasta el momento como principal factor de selección.

### 3.4.5 Permeabilidad al vapor de agua

La principal función de los envases es a menudo la inhibición o disminución de transferencia de humedad entre el material envasado y la atmósfera circundante, con lo cual se pretende obtener del material la menor permeabilidad al vapor de agua posible.

En la **Tabla 3.6** se exponen los valores de permeabilidad obtenidos para los films luego de una semana de almacenamiento. Debido a problemas de disponibilidad de equipamiento, no fue posible realizar los ensayos en función del tiempo de almacenamiento, lo cual se planea realizar en trabajos a futuro.

**Tabla. 3.6** Permeabilidad al vapor de agua para las formulaciones de TPS estudiadas.

| Muestra | WVP (g/Pa.s.m <sup>2</sup> )      |
|---------|-----------------------------------|
| TPS1    | $2.64.10^{-10} \pm 9.16.10^{-13}$ |
| TPS2    | $2.98.10^{-10} \pm 1.94.10^{-11}$ |
| TPS3    | $2.49.10^{-10} \pm 2.53.10^{-11}$ |
| TPS4    | $2.64.10^{-10} \pm 2.36.10^{-12}$ |

Los valores de permeabilidad al vapor de agua dependen de diversos factores que pueden actuar simultáneamente tal como ocurre en la absorción de agua. Cambios en la cristalinidad, grado de gelatinización, formulación del plastificante, degradación entre otros afectan significativamente esta propiedad (Mali, Grossmann et al. 2006, Jimenez, Fabra et al. 2012). En nuestro caso, el

balance entre factores condujo a que las diferencias en esta propiedad entre los diferentes materiales no sean significativas.

### 3.5 Conclusiones

En este capítulo de la tesis, se estudió el procesamiento por extrusión reactiva de almidón nativo de maíz. Se evaluó el cambio de sus propiedades morfológicas, térmicas y mecánicas en función de los siguientes parámetros: temperatura de procesamiento, formulación (tipo de plastificante y composición) y tiempo de almacenamiento a humedad relativa controlada.

En primer lugar los resultados obtenidos por SEM mostraron que para las formulaciones TPS1, TPS2 y TPS4 no se alcanzó gelatinización completa del almidón nativo, mientras que sólo para la formulación TPS3 fue posible lograrlo. La combinación entre el tipo de plastificante utilizado, la composición del mismo y las condiciones de procesamiento fueron las causantes de que la gelatinización completa sea posible. Estos resultados pueden atribuirse a la sustitución parcial de glicerol por agua como plastificante, lo cual permitió, a su vez, disminuir la temperatura de procesamiento y prevenir así la posible degradación del material durante el procesamiento.

Los resultados de DRX mostraron el cambio en el tipo de estructura cristalina tipo-A del almidón nativo a tipo-V<sub>h</sub>, para el TPS y se pudo confirmar la ocurrencia del fenómeno de retrogradación del TPS en función del tiempo de almacenamiento. Fue posible observar que la formación de nuevas estructuras cristalinas en el material produce cambios en las propiedades mecánicas del material. Este hecho se traduce en un aumento del módulo elástico y la tensión máxima en función del tiempo de almacenamiento para todas las formulaciones de TPS. Este cambio en las propiedades se explica por la formación de entrecruzamientos físicos en la compleja red del almidón termoplástico, consecuencia de la retrogradación.

En cuanto a las propiedades térmicas, se pudo ver que el material se degrada siguiendo una reacción de tres pasos. En primer lugar se produce la pérdida de agua, el segundo paso corresponde

a la degradación del glicerol solapado al inicio del proceso de degradación del almidón y, por último, se produce la degradación del almidón. Además pudo de mostrarse que durante el procesamiento no se produce evaporación de glicerol, debido a que presenta una temperatura de máxima velocidad de pérdida de masa considerablemente mayor a la temperatura de procesamiento. Por otro lado, pudo observarse que el TPS3 y el TPS4 requieren mayor energía de activación de degradación, hecho que permite concluir que poseen enlaces de hidrógeno más fuertes que el resto de las formulaciones, lo cual les confiere además mayores propiedades mecánicas. En cuanto a los ensayos de DSC, fue posible calcular la temperatura de transición vítrea. Se observó un descenso de la  $T_g$  en función del tiempo como consecuencia de que las muestras fueron almacenadas por debajo de su  $T_g$ , con lo cual tuvieron el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico. Este resultado puede compararse con los resultados observados por DRX, donde el efecto significativo de retrogradación se produjo luego de 1 semana y luego de 1 mes de almacenamiento, posteriormente parece alcanzarse un tipo de estructura cristalina de equilibrio produciéndose sólo cambios en el porcentaje de cristalinidad. Este proceso de recristalización se vio favorecido con la disminución de la  $T_g$  en función del tiempo de almacenamiento. Pudo observarse así que existen dos temperaturas de transición vítrea correspondientes a la fase rica en glicerol y a la fase rica en almidón, confirmando que existe separación de fases en el material. Sin embargo, no se produjo exudación de plastificante al ambiente durante el período de almacenamiento.

Se estudió la absorción de agua de las formulaciones de TPS, observándose que hasta los 4 meses de almacenamiento no se produjeron variaciones significativas, mientras que se observó una leve disminución luego de 9 meses que podría relacionarse con la degradación del material.

Por último se evaluó la permeabilidad al vapor de agua de los materiales en estudio. Se obtuvieron valores dos órdenes de magnitud mayores a los materiales que usualmente son utilizados como envases (PET, PP, PE) mientras que no se observaron diferencias apreciables entre las distintas formulaciones estudiadas.

Luego de la caracterización realizada, la formulación de TPS elegida para continuar con los estudios fue la de TPS3. Es importante destacar que es la única formulación que se encuentra totalmente gelatinizada, presenta las mejores propiedades mecánicas en cuanto a rigidez y elongación a la rotura y la menor permeabilidad al vapor de agua, todos parámetros relevantes teniendo en cuenta la aplicación final del material.



## **Capítulo IV:** Preparación y caracterización de almidón termoplástico modificado a escala planta piloto



## 4. Preparación y caracterización de almidón termoplástico modificado a escala planta piloto

### Resumen

Las principales limitaciones del almidón termoplástico se encuentran relacionadas con la baja resistencia al corte, la descomposición térmica y la alta tendencia a la retrogradación, lo que reduce su uso en aplicaciones industriales. Además presenta una elevada hidrofiliidad y susceptibilidad a los cambios de humedad, lo cual altera sus propiedades mecánicas y estructurales en función de la humedad ambiente. La presencia de una alta concentración de grupos funcionales hidroxilo, genera que el almidón absorba humedad, el agua absorbida actúa como plastificante, alterando así las propiedades del material. Es por ello que se recurre a la utilización de estrategias que contribuyan a mejorar las desventajas que posee el TPS. Una de ellas es la modificación química del almidón nativo. En el presente capítulo se estudia la modificación química por esterificación del almidón nativo, para ser luego procesado por las técnicas de procesamiento de polímeros convencionales bajo las mismas condiciones que el TPS3, con el objetivo de disminuir la absorción de humedad y mejorar la estabilidad morfológica del material. Se utilizó anhídrido maleico como modificador para realizar la esterificación. La efectividad de la modificación fue estudiada por diferentes técnicas químicas como espectroscopia infrarroja y cálculo del grado de sustitución. Se estudiaron las propiedades morfológicas del material por microscopía diferencial de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX) y se analizaron las propiedades térmicas, mecánicas y la absorción de humedad de placas de almidón termoplástico modificado (MTPS3). Se realizó una comparación de las características de MTPS3 en contraste con las características del TPS3, formulación optimizada en el capítulo III. Se demostró que la modificación se realizó con éxito y que fue posible reducir la absorción de humedad del material, además de mejorar propiedades como la elongación a la rotura, la estabilidad térmica y favorecer el efecto plastificante de los aditivos.

## 4.1 Introducción

El almidón es un polímero natural que posee la ventaja de ser renovable, biodegradable, abundante y de bajo costo. Estos atributos han llevado a atraer un considerable interés en utilizar el almidón como material de base para la fabricación de productos plásticos sustentables y biodegradables. Las ventajas relacionadas con la sostenibilidad son claras, sin embargo, la consideración más importante para la inserción en el mercado de este tipo de productos sostenibles será la comparación de su procesabilidad, sus propiedades y precios con los productos convencionales. Los almidones nativos provenientes de diferentes fuentes botánicas tienen propiedades que pueden ser apropiadas o no dependiendo de la aplicación final del producto. Por esta razón este material carece de versatilidad para una amplia gama de productos como alimentos, medicamentos, plásticos, cosméticos, etc. (Janssen and LeszekMoscicki 2006). Dentro de las limitaciones para su utilización como productos plásticos para el reemplazo de “*commodities*” se encuentran su baja resistencia al corte al procesarlo en extrusora, la descomposición térmica y la alta tendencia a la retrogradación, es decir, posee una alta tendencia a volver al estado insoluble, agregado, o cristalino cuando es almacenado a temperatura por debajo de su temperatura de transición vítrea (Sandhu and Singh 2007). Otra desventaja que presenta el almidón es su carácter hidrofílico, y como consecuencia el almidón termoplástico (TPS) es susceptible a cambios en la humedad ambiente produciéndose significativos cambios en su estabilidad dimensional y sus propiedades mecánicas.

Por estos motivos, generalmente se recurre a la modificación o a la mezcla con otros materiales, para alcanzar un balance de propiedades más apropiado (Moad 2011, Zuo, Gu et al. 2014). La obtención de almidones modificados por métodos enzimáticos, físicos y químicos es una alternativa que se ha utilizado para mejorar las propiedades del almidón, extendiendo sus aplicaciones (Villar, Barbosa et al. 2017). La modificación del almidón implica alterar las

características físicas y químicas del almidón nativo para mejorar sus propiedades funcionales. En particular, la modificación química implica la introducción de grupos funcionales dentro de las moléculas de almidón, alterando sus propiedades fisicoquímicas, como la gelatinización y la retrogradación (Sandhu and Singh 2007).

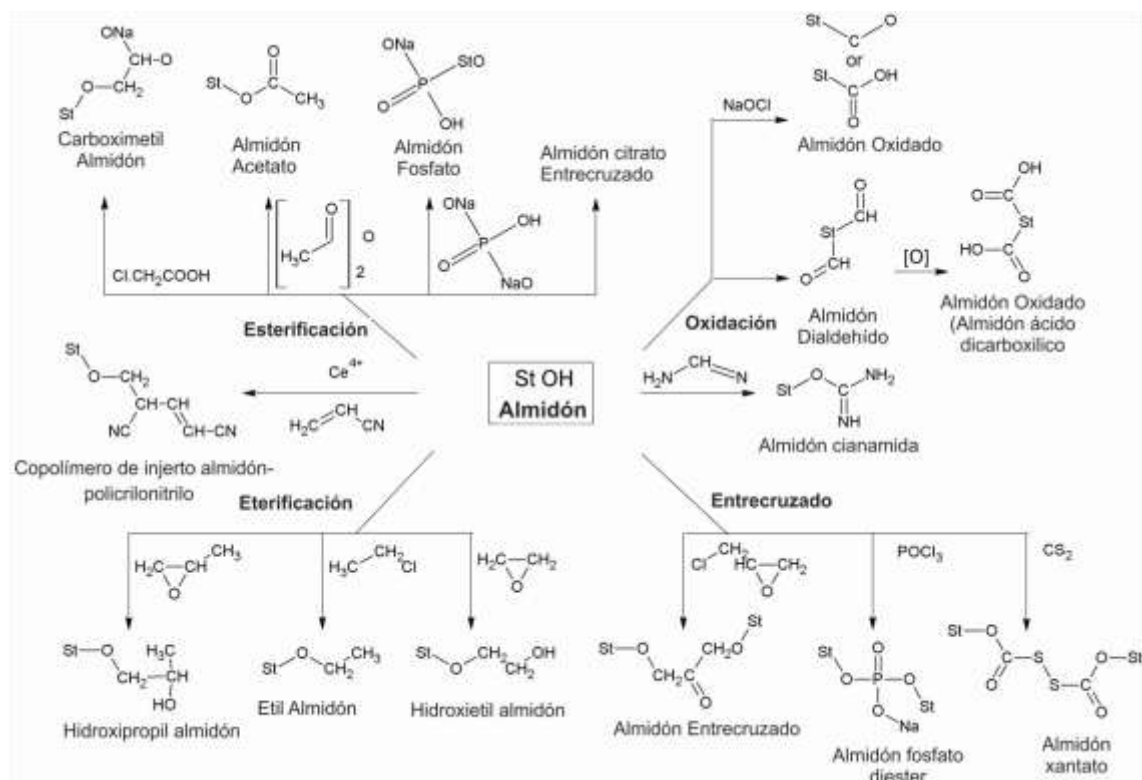
#### **4.1.1 Modificación Química de Almidón Nativo**

La modificación química consiste en generar la reacción del almidón nativo con pequeñas cantidades de reactivos específicos (Moad 2011), procedimiento aprobado por la Agencia Reguladora de los Estados Unidos (Título 21 del reglamento de las regulaciones federales, sección 172.892). Las reacciones se realizan generalmente en medio acuoso, típicamente 30-45% de sólidos (en peso), comúnmente a pH 7-12, bajo condiciones de agitación y temperatura controlada. Debe evitarse que la temperatura de reacción alcance la gelatinización del almidón. En este sentido, este polisacárido puede recuperarse después de lavados con agua para eliminar reactivos que no han reaccionado, sales u otros productos solubles, antes de la recuperación final en su forma seca (QingChen, HaojieYu et al. 2015). La reacción se detiene neutralizando el medio, obteniendo un almidón purificado y seco con una eficacia superior al 70% (Ashogbon and Akintayo 2014). Solventes como acetona pueden ser utilizados para realizar la modificación de almidón. Este medio no es el óptimo en cuanto a seguridad operaria y es nocivo para el medio ambiente, sin embargo la utilización de acetona reduce la cantidad de agua necesaria para el lavado del producto, ya que extrae todos los reactivos no reaccionados y además es un medio totalmente reutilizable. La modificación química implica reacciones asociadas con los grupos hidroxilo (-OH) del polímero de almidón. La magnitud de la modificación está determinada por el grado de sustitución (DS), una medida del número medio de los grupos -OH por unidad de anhidroglucosa (GSU), que se rempazan por grupos funcionales. Cada GSU tiene tres -OH disponibles para la sustitución, por lo que el DS máximo es 3. Si el grupo sustituyente (acetato, fosfato) reacciona fuertemente con el

reactivo, la reacción puede formar sustituyentes poliméricos. Otra forma de expresar el nivel de modificación es la sustitución molar (MS), que se refiere a los moles de grupos sustituyentes por mol de GSU (Moad 2011).

Los métodos de derivatización y conversión son los más utilizados para obtener almidones químicamente modificados. El método de conversión reduce la viscosidad del almidón nativo, que es importante para algunas aplicaciones, como aderezos para ensaladas. Además, los almidones modificados por conversión se pueden usar en algunas aplicaciones a altas concentraciones (más del 6%) debido a su mayor solubilidad que su homólogo nativo. Los métodos de conversión incluyen hidrólisis ácida, oxidación, dextrinización y tratamiento enzimático; suministrando productos de almidón con diferentes funcionalidades (Tharanathan 2005).

La derivatización de almidón modifica las características de gelatinización y disminuye la tendencia a la retrogradación. Se refiere a la modificación del almidón por reacción de los grupos hidroxilo, reemplazándolos por los grupos funcionales deseados. La derivatización puede inducir engrosamiento, gelificación, propiedades de unión y formación de película (RUTENBERG and SOLAREK 1984). Las técnicas incluidas en este método de modificación son la reticulación, la oxidación, la esterificación o la eterificación, la hidrólisis ácida o enzimática y la dextrinización (J. Singh 2007). Las reacciones involucradas en algunas de estas técnicas de derivatización se muestran en la **Fig. 4.1**.



**Fig. 4.1** Métodos de modificación de almidón nativo.

Mediante la derivatización del almidón nativo se da origen a diferentes tipos de materiales utilizados en diversas aplicaciones. El principal objetivo de este tipo de modificación es reducir el carácter hidrofílico del almidón, para así lograr conferirle estabilidad estructural cuando se encuentra expuesto a cambios de humedad o en contacto con agua. Además, de esta manera se logra minimizar la re-asociación de la amilosa causante de la retrogradación del material. Otra ventaja de este tipo de modificaciones, es la capacidad de disminuir la temperatura de gelatinización del almidón, con lo cual es posible bajar las temperaturas de procesamiento y así prevenir que el material sufra degradación. Pueden mejorar la estabilidad térmica del almidón entre otras ventajas destacables. Este tipo de modificación es quizás la más adecuada para realizar procesamiento de almidón termoplástico para aplicaciones en bolsas y envases plásticos.

Los métodos de derivatización más comúnmente utilizados se dividen en diferentes grupos según el tipo de sustituyente que se introduce en la cadena principal de almidón: estabilización, entrecruzamiento, entrecruzamiento y cationización:

- *Estabilización:* Con el objetivo de disminuir la retrogradación, el almidón es sustituido o estabilizado por "grupos bloqueantes" monofuncionales, como por ejemplo el grupo acetilo o hidroxipropilo, a lo largo de la cadena principal del polímero. Los grupos hidroxilo de las moléculas de amilosa y amilopectina reaccionan para dar lugar a la formación de uniones éster o éter. De esta forma se obtienen cadenas de amilosa y amilopectina con grupos pendientes de mayor tamaño, inhibiéndose las asociaciones intermoleculares por efecto del impedimento estérico. La introducción de grupos funcionales con menor hidrofilicidad que los hidroxilo permite obtener un almidón con menor tendencia a absorber agua y con una menor permeabilidad. Sin embargo suelen disminuir la estabilidad térmica del material y acelerar la biodegradación (Santayanon and Wootthikanokkhan 2003, Zhou, Ren et al. 2009, Lu-Feng, Wang et al. 2010).
- *Entrecruzamiento:* Tal vez, la técnica mayormente utilizada para realizar modificación química es el entrecruzamiento. Consiste en la derivatización del almidón mediante el uso de un reactivo químico bifuncional o polifuncional que puede reaccionar con dos o más grupos hidroxilo diferentes de la cadena principal del almidón. Los enlaces cruzados unidos covalentemente actúan como "puntos de soldadura" para reforzar la estructura. Esta modificación contribuye a mejorar la estabilidad térmica y la resistencia a los esfuerzos de corte del almidón (Sekera and Hanna 2005, Carmona-Garcia, Sanchez-Rivera et al. 2009, Ackar, Babic et al. 2010).
- *Cationización:* Esta modificación consiste en sustituir los grupos hidroxilo por grupos funcionales que poseen cargas positivas. El almidón catiónico se produce a partir de la reacción del almidón con reactivos que contienen grupos amino, imino, amonio, sulfonio o fosfonio. La

principal ventaja de este tipo de modificación son una disminución en la temperatura de gelatinización del material (Heinze, Haack et al. 2004, Radosta, Vorwery et al. 2004).

- *Grafting*: Este tipo de almidón modificado consiste en derivados químicos del almidón a partir de los cuales polímeros sintéticos se unen a las moléculas de amilosa y amilopectina mediante enlaces covalentes. Para ello, se generan radicales libres en los grupos hidroxilo del almidón para hacerlos luego reaccionar con los monómeros deseados. Las propiedades que se obtienen dependen del método de generación de radicales libres, de los monómeros empleados y del origen botánico del almidón, entre otros. La principal ventaja de este tipo de modificación es que facilita la formación de films, ya que provee una mejora en las propiedades mecánicas, es decir favorece la procesabilidad del material. Además mejora la biodegradabilidad, la estabilidad térmica y disminuye la absorción de humedad (Navarchian, Sharafi et al. 2013, Wang, Yuan et al. 2013).

## 4.2 Objetivos

Los trabajos correspondientes a este capítulo tienen como objetivo superar las desventajas que posee el almidón termoplástico para su aplicación como películas plásticas para envases. Los objetivos particulares propuestos fueron los siguientes:

- Optimizar las propiedades mecánicas del material.
- Disminuir absorción de humedad mediante la sustitución de grupos hidroxilo, por grupos funcionales de menor tamaño y de menor hidrofiliidad.
- Asegurar mediante técnicas espectroscópicas la eficiencia del proceso de modificación química del almidón termoplástico.
- Analizar el efecto de la modificación química del almidón nativo en las propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas.

## 4.3 Preparación de Almidón Nativo Modificado

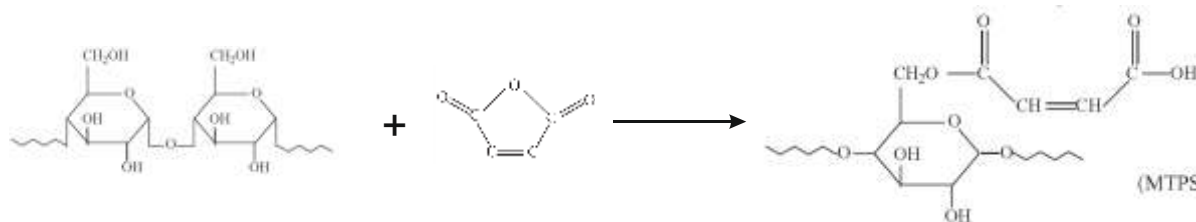
### 4.3.1 Materiales

Se utilizó almidón de maíz en forma de polvo provisto por "Distribuidora Dos Hermanos". El plastificante utilizado fue glicerol (EG, JT Baker) y agua destilada. Se utilizó ácido esteárico (AE Shuchardt Merck OHG) como un lubricante para el procesamiento. La modificación química del almidón por esterificación se realizó con anhídrido maleico (MAH, Anedra de grado analítico) y en solución de acetona (DEM).

### 4.3.2 Modificación del almidón nativo - Esterificación

El almidón es un polímero hidrofílico, al ser procesado para obtener almidón termoplástico (TPS), su carácter hidrofílico no se altera. Como consecuencia el TPS es susceptible a ataques de humedad lo que provoca cambios significativos en su estabilidad dimensional y en las propiedades mecánicas. Numerosos investigadores (Cyras, Zenklusen et al. 2006, Raquez, Nabar et al. 2008, Zuo, Gu et al. 2014) sugirieron que la modificación química realizada por esterificación produce un crecimiento de cadena lateral del almidón y mejora la propiedad termoplástica del material. La **Fig. 4.2** muestra la reacción química que se produce durante la esterificación del almidón nativo con anhídrido maleico. Por un lado, la introducción de grupos éster, debido a su pequeño tamaño, desempeña un papel de plastificación interna y reduce el grado de cristalinidad del almidón, de modo que la molécula de plastificante puede penetrar más fácilmente en las moléculas que componen el almidón para la posterior plastificación. Por otro lado, el grupo éster puede disminuir el carácter hidrofílico de los materiales basados en almidón. El anhídrido maleico (MAH) tiene una alta reactividad en la preparación de almidón esterificado (Cyras, Zenklusen et al. 2006).





**Fig. 4.2** *Reacción química de esterificación entre anhídrido maleico y almidón nativo.*

El método de esterificación seleccionado fue optimizado por Cyras et.al.(Cyras, Zenklusen et al. 2006) quienes estudiaron el efecto de la modificación química de almidón nativo utilizando dos modificadores anhídrido maleico y ácido acético. Realizaron films de almidón nativo y almidón nativo modificado utilizando glicerol como plastificante, y compararon el efecto de las modificaciones en la absorción de humedad. En el presente trabajo se seleccionó el método de modificación química descrito a continuación debido a que efectivamente se consiguió reducir apreciablemente la absorción de humedad, lo cual es un factor relevante para conseguir estabilidad estructural del material frente a cambios de humedad ambiente.

El almidón nativo (400g) fue introducido en un reactor que se observa en la **Fig. 4.3**, previamente cargado con una solución de anhídrido maleico (4%p/almidón) y acetona (4 l) a 25°C y se agitó de forma constante durante 24 horas. Luego fue extraído del reactor, centrifugado y lavado al menos 2 veces con agua destilada. Por último el almidón nativo modificado fue secado en estufa a 50°C y molido manualmente con mortero.



**Fig. 4.3** *Reactor químico en el cual se llevó a cabo la modificación de almidón nativo.*

Una vez obtenido el almidón nativo modificado, se procesó de la misma manera que el TPS3, material elegido en el Capítulo III para continuar con la investigación, reemplazando al almidón nativo por el modificado, y obteniendo así películas de  $\sim 1 \times 150 \times 200 \text{ mm}^3$ .

#### 4.3.3 Caracterización

Para analizar la eficiencia de la modificación química del almidón nativo, se estudió en primer lugar el grado de sustitución del almidón nativo modificado. Luego se realizó la caracterización de las propiedades químicas (FTIR), las propiedades morfológicas (SEM, DRX), la absorción de humedad, las propiedades térmicas (TGA y DSC), y por último las propiedades mecánicas (tracción uniaxial). Los métodos utilizados para llevar a cabo la caracterización se encuentran detallados en el capítulo II "Materiales y Métodos".

## 4.4 Resultados y Discusión

### 4.4.1 Cálculo del Grado de Sustitución

Inicialmente, se optimizó el procedimiento de modificación del almidón nativo. Se realizaron dos modificaciones las cuales se diferenciaron en la cantidad de modificador (AM) introducido. Se modificó almidón nativo con 4%AM/g almidón y 8%AM/g almidón, y con ellos se extrudaron mezclas de almidón termoplástico modificado. A simple vista, las películas de MTPS3 con 8%AM/g almidón mostraron exudación excesiva de plastificante. A partir de ese resultado se decidió calcular el grado de sustitución del material y se procedió a modificar almidón nativo con un porcentaje en peso menor, obteniéndose los resultados expuestos en la **Tabla 4.1**.

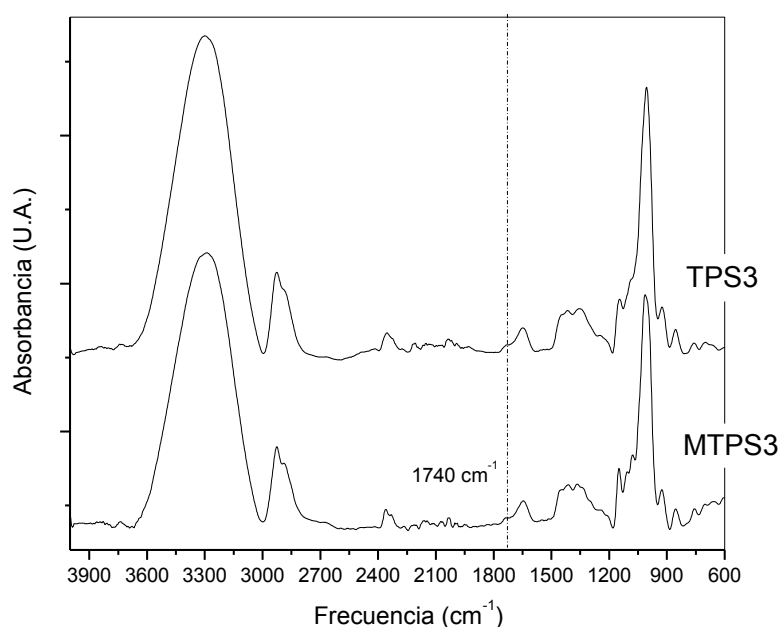
**Tabla 4.1.** *Grado de sustitución del almidón nativo modificado.*

| Almidón                     | Volumen de NaOH (ml) | Grado de Sustitución |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| Almidón nativo              | 8.5                  | $2.2 * 10^{-3}$      |
| Almidón modificado con 8%AM | 1.3                  | $1.1 * 10^{-2}$      |
| Almidón modificado con 4%AM | 3.4                  | $5.5 * 10^{-3}$      |

Los resultados experimentales y cuantitativos coincidieron con los resultados obtenidos a simple vista una vez realizadas las películas de MTPS3. El grado de sustitución del MTPS3-8% es un orden de magnitud mayor al del MTPS3-4% con lo cual es esperable que el plastificante no pudiera penetrar en el material y resulte exudado en el producto final. Por esta razón se seleccionó al almidón modificado con 4% AM para continuar con la preparación de películas por moldeo por compresión, las cuales son nombradas como MTPS3.

#### 4.4.3 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de FTIR ha demostrado ser una técnica eficiente para la identificación de grupos funcionales presentes en la estructura química del almidón y se ha empleado en el estudio de almidón modificado químicamente. En la **Fig. 4.4** se encuentran los gráficos de FTIR del almidón termoplástico TPS3 y el almidón termoplástico modificado MTPS3.



**Fig 4.4** Efecto de la modificación química de almidón nativo en los espectros de FTIR del TPS3 y MTPS3.

Ambos espectros muestran un ancho pico correspondiente al estiramiento de los enlaces O-H alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Luego es posible identificar picos entre  $1150\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ . El pico a  $1150\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones asimétricas de los enlaces tipo puente de C-O-C, mientras que alrededor de  $1100\text{ cm}^{-1}$  se identifican las vibraciones asimétricas de los enlaces tipo anillo de C-O-C y, por último, entre  $1080\text{-}960\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las vibraciones de los estiramientos de los enlaces C-O. Los picos a  $2916\text{-}2936$ ,  $2855$ ,  $1405\text{-}1465$ ,  $1245\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen a los grupos funcionales

$\text{CH}_2$  a  $2880\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los enlaces C-H son característicos de las moléculas de polisacáridos.

Se estudió con esta técnica la eficiencia de la modificación química por esterificación. El pico que se observa más definido en el espectro correspondiente al MTPS3, situado en  $1740\text{ cm}^{-1}$ , indica la presencia de grupos éster pertenecientes al anhídrido maleico y confirma la esterificación del almidón. Los picos situados en  $1047$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$  se encuentran asociados a las estructuras de orden y estructuras amorfas de almidón, respectivamente. La relación de intensidades  $I_{1047}/I_{1016}$  se utiliza para cuantificar el índice de cristalinidad del material, los cuales se resumen en la **Tabla 4.2**. Puede observarse una disminución en el índice de cristalinidad cuando el almidón nativo es modificado químicamente. Este parámetro se estudió con mayor profundidad utilizando las técnicas de microscopia electrónica de barrido y DRX.

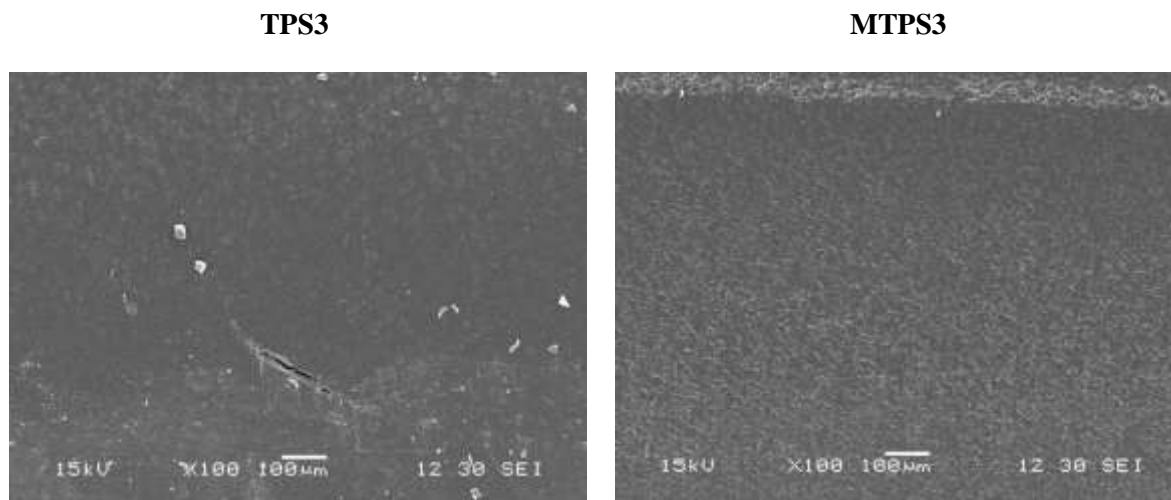
Para comparar la cantidad de grupos funcionales OH disponibles en el sistema, se calcula la relación entre la intensidad del pico situado a  $3300\text{ cm}^{-1}$  y el pico situado en  $1149\text{ cm}^{-1}$ , asociados con las vibraciones correspondientes a los estiramientos de los enlaces C-O en el grupo funcional C-O-H, cuyos valores se muestran en la **Tabla 4.2**. MTPS3 presenta una disminución de OH disponibles. Esto se encuentra relacionado con una disminución en el número de OH debido a la reacción de esterificación con los grupos funcionales COOH del anhídrido maleico con grupos OH de glicerol y del almidón.

**Tabla 4.2.** Índice de cristalinidad calculado a partir de los espectros FTIR y cálculo de OH disponibles del TPS3 y MTPS3.

| Material | $I_{1047}/I_{1020}$ | $I_{3300}/I_{1149}$ |
|----------|---------------------|---------------------|
| TPS3     | 0.49                | 5.7                 |
| MTPS3    | 0.41                | 4.7                 |

#### 4.4.4 Análisis Morfológico (SEM, DRX)

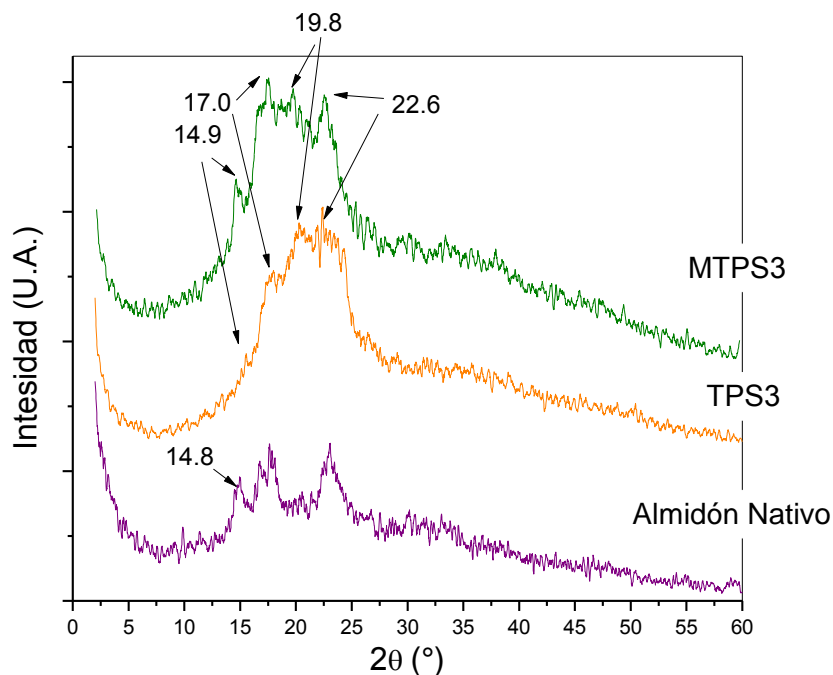
Es importante estudiar la gelatinización completa del material luego de ser modificado químicamente. En el capítulo anterior se pudo concluir que el TPS3 se encontraba completamente gelatinizado. Se observó el MTPS3 por SEM y la **Fig. 4.5** muestra los resultados obtenidos en comparación con el TPS3.



**Fig. 4.5** Micrografías de la superficie crio-fracturada del almidón termoplástico y el almidón termoplástico modificado.

La superficie crio-fracturada del MTPS3 muestra una fase continua similar al TPS3, lo cual es un indicador de que se alcanzó gelatinización completa en el almidón termoplástico modificado, ya que no se identifican gránulos de almidón nativo residuales (Schmitt, Guidez et al. 2015).

Por otro lado se estudió la morfología del MTPS3 en comparación con el TPS3 utilizando la técnica de DRX. El objetivo es observar los cambios en la estructura cristalina del almidón cuando se lo modifica químicamente. La **Fig. 4.6** muestra los espectros de DRX de TPS3 y MTPS3 en comparación con el espectro correspondiente al almidón nativo.



**Fig. 4.6** Espectros de difracción de rayos X de almidón nativo, TPS3 y MTPS3.

Como se explicó en el capítulo anterior, el almidón es un polímero semicristalino y particularmente el almidón de maíz presenta un patrón de difracción cuya estructura cristalina es de tipo-A. La estructura cristalina tipo-A es un tipo de estructura de cadena molecular de doble hélice cuyo arreglo se encuentra muy cercano, es decir es un tipo de estructura mayormente cerrada. Con la introducción del plastificante, el carácter cristalino y el grado de cristalinidad disminuyen considerablemente. Inmediatamente después de la plastificación la estructura cristalina se transforma en tipo- $V_a$  pero no es posible apreciarlo en los difractogramas debido a que los materiales fueron ensayados una semana después de ser almacenadas a 50%HR a temperatura ambiente. Esta estructura tipo- $V_a$  se transforma en tipo- $V_h$ , con los picos característicos mostrados en la **Tabla 3.4**. Se observa que el pico intenso en el almidón nativo a  $14.8^\circ$  desaparece en ambas muestras gelatinizadas, observándose a su vez picos de media y débil intensidad a  $14.9^\circ$  para el MTPS3 y TPS3, respectivamente, lo cual puede atribuirse a transformación de estructura tipo-A a tipo- $V_h$ . Esta transformación también queda demostrada por la aparición de picos de intensidad media alrededor de  $2\theta = 17^\circ$ ,  $19.8^\circ$  y  $22.6^\circ$ . Si bien las intensidades relativas de estos picos difieren

entre el MTPS3 y TPS3, se puede concluir que no hay cambios significativos en el tipo de estructura cristalina de estos materiales luego del proceso de gelatinización. Esto puede atribuirse a que se ha demostrado que la reacción de esterificación ocurre preferentemente en la región amorfa del almidón (Sagar and Merrill 1995, Jiang, Qiao et al. 2006). Sin embargo, la intensidad de los picos correspondientes a MTPS3 son menores que los de TPS3, con lo cual podría decirse que la estructura cristalina del almidón se encuentra más dañada cuando el almidón nativo es esterificado, y por lo tanto MTPS3 presentará un menor grado de cristalinidad que el TPS3. Este resultado puede compararse con los resultados obtenidos a partir de la caracterización térmica, donde se concluye también que el MTPS3 contiene una región amorfa mayor que el TPS3. El aumento de las regiones amorfas del almidón debilita la acción de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas, favoreciendo la completa plastificación del almidón esterificado (Zuo, Gu et al. 2014).

#### 4.4.5 Absorción de Humedad

Con el objetivo de probar que la modificación por esterificación del almidón nativo disminuye el carácter hidrofílico del mismo, se realizaron ensayos de absorción de humedad. La absorción de humedad indica la capacidad del material para absorber humedad del ambiente en el tiempo. Los resultados obtenidos se encuentran en la **Tabla 4.3**.

**Tabla 4.3** Absorción de humedad de TPS3 y MTPS3.

| Muestra | % Absorción de Humedad |
|---------|------------------------|
| TPS3    | $29.7 \pm 1.5$         |
| MTPS3   | $21.9 \pm 0.9$         |

La absorción de humedad de MTPS3 es considerablemente menor que la de TPS3, probando la hipótesis planteada de que la esterificación del almidón disminuye la absorción de humedad. Este resultado se sustenta con el resultado obtenido en el ensayo de FTIR, donde se probó



que MTPS3 posee menor cantidad de OH disponibles, lo cual permite además que la absorción de humedad disminuya. Como se comentó anteriormente, el almidón es un polímero naturalmente hidrofílico, con un gran número de enlaces hidroxilo en su macromolécula. El anhídrido maleico contiene enlaces hidrofóbicos (C=O). Cuando la reacción de esterificación ocurre entre el MAH y el almidón nativo, parte de los enlaces hidroxilo de la molécula de almidón son sustituidos por enlaces éster hidrofóbicos (Zuo, Gu et al. 2014). En consecuencia la cantidad de grupos hidroxilo disminuye y se conectan entre sí mediante grupos éster.

#### 4.4.6 Propiedades Térmicas

En el capítulo III se demostró que el agua utilizada en la formulación del plastificante contribuye a la disminución de la Tg del almidón termoplástico. Las interacciones intermoleculares y los enlaces de hidrógeno juegan un significativo papel en el comportamiento de la plastificación del material. Se detectan dos transiciones en las mezclas almidón-agua-glicerol cuando se analizan las propiedades térmicas por DSC. La transición de alta temperatura se relaciona con la fase rica en almidón, mientras que la de baja temperatura se relaciona con la fase rica en glicerol (Forssell, Mikkila et al. 1997, Forssell, Hulleman et al. 1999).

Las temperaturas de transición vítrea del TPS3 y MTPS3 se muestran en la **Tabla 4.4**.

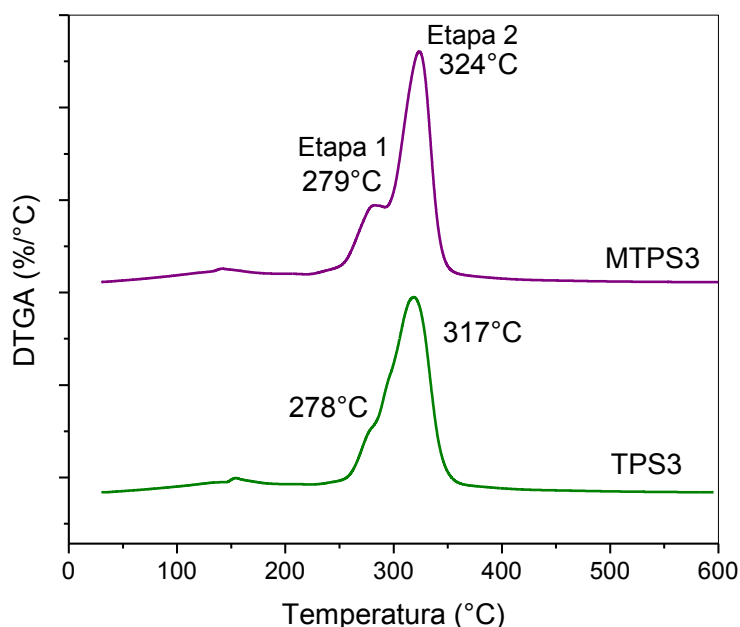
**Tabla 4.4.** *Temperatura de transición vítrea de TPS3 y MTPS3*

| Material | Tg Inferior (°C) | Tg Superior (°C) |
|----------|------------------|------------------|
| TPS3     | -70              | 46.5             |
| MTPS3    | -85              | 26.4             |

La Tg superior muestra una marcada disminución en el MTPS3. Este hecho se debe a que los grupos funcionales éster que se encuentran pendientes en las cadenas principales de almidón, aumentan el volumen libre en el material, disminuyendo la Tg. La Tg inferior también disminuye, y este efecto se produce por las mismas razones expuestas con anterioridad. La pequeña molécula de

plastificante, penetra de una mejor manera debido al aumento del volumen libre, con lo cual además podrá dispersarse mejor en la matriz de almidón nativo modificado (Raquez, Nabar et al. 2008). Es importante destacar que la  $T_g$  inferior del MTPS3 se encuentra muy cercana a la temperatura ambiente lo cual genera un problema serio a la hora de pensar en un producto comercial. Pequeños cambios de temperatura ambiente generan grandes cambios estructurales en el material. De hecho el TPS3 también posee una  $T_g$  cercana a la temperatura ambiente, ya que un día de  $40^\circ\text{C}$  podría generar inestabilidades estructurales del producto.

Por otro lado, se analizó la estabilidad térmica del TPS3 y MTPS3. En el **Fig. 4.7** se muestran los resultados de análisis termogravimétrico de los materiales en estudio.



**Fig. 4.7** Derivada de la masa residual (DTGA) en función de la temperatura de TPS3 y MTPS3.

Los resultados muestran un pico inicial alrededor de  $100^\circ\text{C}$  correspondiente a la vaporización del agua y la pérdida de moléculas de bajo peso molecular (Cyras, Zenklusen et al. 2006). Luego de este evento, las muestras presentan descomposición térmica en dos etapas. El

primer pico en 278-279 °C, correspondiente a la descomposición del glicerol y el inicio de la degradación del almidón, en el caso de MTPS3 además se produce la descomposición del anhídrido maleico (Miladinov and Hanna 2000). El pico alrededor de 317-324 °C se atribuye a la descomposición del almidón (Wilhem, Sierakowski et al. 2003). Este evento implica la eliminación de grupos polihidroxis, acompañado de la despolimerización y descomposición, cuyo producto final es carbón. El MTPS3 presenta una estabilidad térmica ligeramente mayor que el TPS3.

#### 4.4.7 Propiedades Mecánicas

Se estudió el comportamiento mecánico del MTPS3 de manera de evaluar el cambio de las propiedades producido por la esterificación del almidón. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 4.5**.

**Tabla 4.5.** *Propiedades mecánicas del TPS3 y MTPS3.*

| <b>Muestra</b> | <b>E (MPa)</b>   | <b><math>\sigma_{\max}</math> (MPa)</b> | <b><math>\epsilon_b</math>(%)</b> |
|----------------|------------------|---|-----------------------------------|
| <b>TPS3</b>    | 12.62 $\pm$ 1.12 | 1.08 $\pm$ 0.08                         | 16.3 $\pm$ 1.5                    |
| <b>MTPS3</b>   | 2.02 $\pm$ 0.48  | 0.17 $\pm$ 0.02                         | 93.5 $\pm$ 12.1                   |

Se puede observar una disminución en la resistencia del material con la esterificación, ya que MTPS3 presenta una disminución del 85% en el módulo de Young y en la tensión máxima. Sin embargo, la elongación a la rotura muestra un incremento mayor al 400% con respecto al TPS3. Como resultados de distintas caracterizaciones realizadas, se llegó a la conclusión de que al poseer una temperatura de transición vítrea cerca a la temperatura ambiente, las fuerzas intermoleculares del material son débiles y este hecho conduce a una disminución en la resistencia del mismo (Zuo, Gu et al. 2014). A su vez, el descenso en las fuerzas intermoleculares, aumenta la distancia entre los enlaces, aumentando la movilidad intermolecular dentro del material, lo cual resultó en una mejora de la flexibilidad del mismo, y es por ello que la elongación a la rotura aumentó.

## 4.5 Conclusión

Se estudió la modificación química por esterificación del almidón nativo y se lo procesó por extrusión en presencia de plastificantes (glicerol y agua) utilizando la formulación optimizada en el capítulo III. Se emplearon los resultados de la caracterización de TPS3 para realizar una comparación con el almidón termoplástico modificado.

En primer lugar se evaluó el contenido óptimo de modificador necesario para obtener MTPS3. Se modificó almidón nativo utilizando dos porcentajes de anhídrido maleico (4 %p/p almidón y 8 %p/p almidón). Se calculó el grado de sustitución de ambos se procesaron mediante extrusión y se preparación películas por moldeo por compresión. Los resultados experimentales coincidieron con los analíticos, en donde se encontró que el almidón nativo modificado con 8 %p/p almidón se encontraba sustituido por exceso, con lo cual al ser procesado, el material resultante se encontraba separado en fases y con exudación de plastificante. Partiendo de este resultado se eligió como formulación optimizada la modificación de almidón nativo con 4 %p/p almidón de anhídrido maleico.

Luego se evaluó la efectividad dela modificación química. Para ello se analizaron los espectros de FTIR de TPSy MTPS3. Fue posible encontrar un pico característico de los grupos éster ubicado a una frecuencia de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , a partir del cual se pudo concluir que la modificación ocurrió satisfactoriamente. Por otro lado se calculó el índice de cristalinidad, obteniendo un menor índice para el MTPS3, afirmando que el material es mayormente amorfo. Además se calculó el índice de grupos OH sustituidos en el material, parámetro que sirvió para confirmar que la modificación ocurrió de forma eficaz. Se obtuvo un índice de sustitución de OH mayor para MTPS3 como se esperaba.

Utilizando la técnica de SEM, se comprobó que el MTPS3 se encuentra completamente gelatinizado, ya que no posee gránulos residuales de almidón nativo. Por otro lado, utilizando la técnica de DRX pudo comprobarse que la modificación no altera significativamente la estructura

cristalina del almidón termoplástico. Además se encontró que los picos correspondientes a la región cristalina del material poseen una mayor intensidad en la muestra de TPS3, lo cual podría atribuirse a una menor cristalinidad en el MTPS3.

MTPS3 posee una  $T_g$  menor que el TPS3, con lo cual se puede concluir que los grupos éster generan un mayor volumen libre en el material, por lo que la molécula de plastificante penetra de una mejor manera en la estructura. Sin embargo, es importante destacar que la  $T_g$  del MTPS3 se encuentra cercana a la temperatura de ensayo de propiedades (temperatura ambiente, 20°C) y a su vez es cercana a la temperatura de uso durante su vida útil para la aplicación propuesta. Esto genera inestabilidades en propiedades estudiadas y además inestabilidad estructural del material. Como trabajo a futuro se propone estudiar las propiedades del material a una temperatura de 45-50°C, la cual podría considerarse como un límite de temperatura durante su vida en uso. En cuanto a la estabilidad térmica se encontró que el MTPS3 posee una estabilidad ligeramente mayor que el TPS3.

Unos de los objetivos principales de la modificación por esterificación es la introducción de grupos éster hidrofóbicos, que contribuyan a la disminución de la absorción de humedad del TPS. Fue posible disminuir la absorción del MTPS3 con respecto al TPS3 en un 8%, hecho que contribuye a demostrar que la modificación se realizó con éxito.

Por último, en cuanto a las propiedades mecánicas, la modificación del TPS generó una disminución del 84% del módulo de Young y del 85% en la tensión máxima, sin embargo la elongación a la rotura incremento un 400%. Este hecho se atribuye a la cercanía de la  $T_g$  a la temperatura de ensayo, con lo cual el material se encuentra en un estado metaestable con baja estabilidad dimensional y mecánica.

## **Capítulo V:** Preparación y caracterización de nanocompuestos basados en TPS modificado y sin modificar a escala planta piloto

## 5.1 Introducción

### 5.1.2 Nanotecnología

La nanotecnología se define como el estudio, diseño, creación, síntesis y manipulación de materiales creando sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, generando buenas propiedades mecánicas y térmicas con respecto a los polímeros puros y materiales compuestos (S and M. 2003, Reddy 2013, DR and LM. 2008). El potencial extraordinario de esta nueva tecnología promueve nuevas rutas de desarrollo de materiales de alta performance.

En las últimas décadas, el uso de polímeros en aplicaciones para envases creció enormemente debido a sus ventajas por sobre los materiales tradicionales (Jordan, Jacob et al. 2005, Culter, D. et al. 2016). Los materiales poliméricos basados en nanotecnología aplicados a envases y embalajes pueden proveer soluciones innovadoras la incrementar la performance de los polímeros añadiendo ventajas en cuanto a seguridad, economía y medio ambiente. Entre las ventajas más destacadas puede lograrse (JM, D et al. 2005, ARORA and PADUA 2010, Hatzigrigoriou and Papaspyrides 2011):

- Reducción en la energía utilizada para la producción, transporte y almacenamiento.
- Mejora en la propiedades mecánicas (aumento en la rigidez del material)
- Aumento de la biodegradabilidad de los materiales.
- Mejora en las propiedades de barrera (protección contra permeación de gases y luz)
- Reducción del volumen de residuos generados.
- Disminución las de emisiones CO<sub>2</sub>.

La nanotecnología en polímeros se desarrolla principalmente para mejorar el rendimiento en cuanto a las propiedades de barrera de gases como el oxígeno y el dióxido de carbono. También se ha demostrado que mejora el rendimiento de las propiedades de barrera frente a los rayos

ultravioleta. Por otro lado, mejoran también la resistencia, rigidez, estabilidad dimensional y resistencia a la temperatura (estabilidad térmica) (JM, D et al. 2005, Silvestre, Duraccio et al. 2011, Xie, Pollet et al. 2013).

En particular los nanocompuestos poliméricos para envases y embalajes pueden poseer nano-refuerzos con distintos objetivos:

- *Nanocompuestos con desempeño mejorado*: la presencia de nanopartículas en la matriz polimérica mejora las propiedades del envase en cuanto a rigidez, propiedades de barrera, estabilidad térmica y estabilidad frente a cambios de humedad (ME, A et al. 2006, LB, AR et al. 2008).
- *Nanocompuestos activos*: la presencia de nanopartículas permite que el envase interaccione con los alimentos y el ambiente y cumplen un rol dinámico en la preservación de alimentos (L, F et al. 2002, Li Q, Lyon DY et al. 2008).
- *Nanocompuestos inteligentes*: la presencia de nanodispositivos en la matriz polimérica pueden monitorear las condiciones del envase y el ambiente que rodea al alimento en su interior (KL, PT et al. 2005).

En particular, en el presente capítulo se estudiarán las mejoras en cuanto a propiedades mecánicas y de barrera de la matriz polimérica.

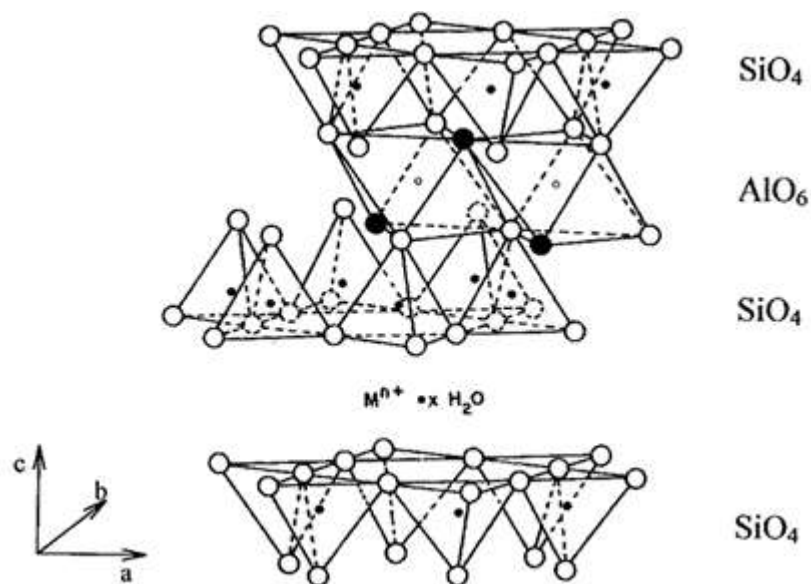
### 5.1.3 Nanoarcillas

La posibilidad de mejorar el rendimiento de los polímeros aplicados a envases, mediante la adición de nanopartículas, ha conducido al desarrollo de una gran variedad de nanomateriales poliméricos. Los nanocompuestos poliméricos reforzados con nanopartículas de arcilla se encuentran entre los primeros nanomateriales poliméricos que emergen en el mercado como materiales mejorados para el envasado de alimentos (DAP, PP et al. 2007).



Las nanopartículas de arcilla presentan una estructura en láminas separadas por galerías (espaciado interlaminar) (S and M. 2003, Paul and Robeson 2008). Para obtener un mejor rendimiento, se debe obtener una dispersión homogénea de la arcilla en la matriz polimérica. Se ha demostrado que los factores entrópicos y entálpicos determinan la disposición morfológica de las nanopartículas de arcilla en la matriz del polímero. La dispersión de la arcilla en un polímero requiere factores entálpicos suficientemente favorables que se logran cuando las interacciones polímero/arcilla son favorables (AC, C et al. 1998, LB, AR et al. 2008).

Los filosilicatos (2:1) son silicatos estratificados, ampliamente estudiados, ya que son una alternativa fácilmente disponible y de bajo costo en comparación con otros nano-refuerzos (Reddy 2013). La nanoarcilla utilizada con mayor frecuencia es la montmorillonita (MMT). Dentro de la familia de los filosilicatos la bentonita es una arcilla de grano fino cuyo mayor componente es la montmorillonita. Su red cristalina consiste en una estructura laminar que consiste en capas intercaladas de silicatos tetraédricos y octaedros de alúmina. Las capas tetraédricas de sílice consisten en grupos  $\text{SiO}_4$  enlazados entre sí formando una red hexagonal de unidades repetitivas cuya composición es  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ . La capa de alúmina consiste en dos láminas de oxígenos o hidroxilos estrechamente empaquetados, entre las cuales los átomos de aluminio coordinados octaédricamente están incrustados en una posición tal que son equidistantes de seis oxígenos o hidroxilos. Las dos capas tetraédricas intercalan la capa octaédrica, compartiendo sus átomos de oxígeno con la segunda. Estas tres capas forman una lámina de arcilla que tiene un grosor de 0,96 nm. La fórmula química de la arcilla de la bentonita por lo general es  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . En su estado natural, cationes como  $\text{Na}^+$  o  $\text{Ca}^{+2}$  residen en el espacio interlaminar de la arcilla (Raquez, Y.Nabar et al. 2007, Zhang, Yu et al. 2007). La estructura química de los filosilicatos 2:1 se ilustra en la **Fig.5.1**.



**Fig. 5.1** Estructura de filisolicatos 2:1.

Una estrategia para mejorar la compatibilidad de las arcillas con las matrices poliméricas es el tratamiento orgánico (modificación química). El mismo se lleva a cabo mediante intercambio iónico entre cationes alcalinos inorgánicos en la superficie de la arcilla con el catión orgánico deseado. Este tipo de modificación aumenta el espaciado interlaminar de las arcillas naturales, favoreciendo así la dispersión en la matriz polimérica (Kim, Malhita et al. 2006, Motawie, Madany et al. 2014). Existen diversos tratamientos superficiales de arcilla, entre los más destacados se encuentran los tratamientos con:

- Sales de amonio cuaternarias.
- Alquilimidazoles.
- Agentes de acoplamiento y anclaje, diluyentes reactivos y compuestos funcionales de amino.

Pueden destacarse diversos nanorefuerzos de MMT naturales y organomodificados que se han utilizado en nano-biocompuestos a base de almidón. Aunque la modificación de arcillas es un recurso para incrementar el espaciado interlamina ( $d_{001}$ ) para facilitar posiblemente la intercalación molecular del almidón, se demuestra que la estructura de los compuestos resultantes depende más

de la hidrofiliidad del MMT. La morfología de los nanocompuestos basados en TPS será altamente dependiente de la hidrofiliidad de la MMT y de la modificación química del TPS. Se ha demostrado que la incorporación de nanorefuerzos hidrofóbicos OMMT tales como los de la marca comercial Cloisite 15A, 6A y 10A, Nanomer I.30E, etc. condujo a la formación de microcompuestos, mostrando un espaciado interlaminar ( $d_{001}$ ) inalterado, utilizando TPS con 30% de glicerol (Zhang, Zhong-Zhen et al. 2007). Cuando se utilizó Cloisite 30B, una OMMT más hidrofílica, se obtuvieron valores de  $d_{001}$  más altos, correspondiente a una mayor dispersión del nano-refuerzo en el TPS. Los nanocompuestos exfoliados también se han producido con MMT- $\text{Na}^+$  debido al carácter más hidrófilico que lo hace más compatible con el almidón termoplástico. La dispersión uniforme de la MMT en el almidón termoplástico se puede lograr en este caso debido a las interacciones polares, especialmente los enlaces de hidrógeno formados entre los grupos -OH de la MMT y de las moléculas de almidón (Wilhelm, Sierakowski et al. 2003). Cuando se modifica químicamente almidón con el objetivo de disminuir su hidrofiliidad, se pueden lograr interacciones apolares con OMMT y como resultado una menor dispersión del refuerzo en la matriz (Almasi, Ghanbarzadeh et al. 2010).

Las sales de alquilamonio cuaternarias son surfactantes catiónicos y los compuestos orgánicos mayormente utilizados para preparar organoarcillas. Para usos prácticos e industriales, se prefieren los iones alquilamonio cuaternarios a los iones alquilamonio primarios porque la hidrólisis (equilibrio de alquilamonio / alquilamina) está ausente, y la desorción de alquilamina libre se reduce fuertemente. Una ventaja adicional es que la gran cantidad de material orgánico (30-40 %) reduce la densidad de las partículas dispersas. Es importante observar que las sales de alquilamonio cuaternario de calidad técnica a menudo consisten en una mezcla de derivados de alquilamonio con diferentes longitudes de cadena alquílica y diferentes grados de cuaternización. Debe considerarse la posibilidad de que las partículas de montmorillonita reaccionen preferentemente con ciertos componentes de esta mezcla, mientras que otros componentes quedan excluidos del espacio interlaminar (FAVRE and LAGALY 1991, Paiva, Morales et al. 2008).

En el caso de las organoarcillas para nanocompuestos poliméricos, el tipo de sal de alquilamonio cuaternario influye en la afinidad entre el mineral de arcilla y el polímero. Para los polímeros apolares como polipropileno y polietileno, los minerales de arcilla se modifican con haluros de dialquildimetilamonio, mientras que para los polímeros polares como poliamida los minerales de arcilla se modifican con haluros de alquibencildimetilamonio o haluros de alquilhidroxietilamonio (Liu and Wu 2001, Zhang, Lee et al. 2004a, Tang, Hu et al. 2003, Yilmaz and Yapar 2004).

#### 5.1.4 Nanocompuestos Poliméricos

Es posible obtener tres arreglos morfológicos para preparar nanocompuestos polímero/arcilla: nanocompuestos agregados, nanocompuestos intercalados y nanocompuestos exfoliados. La apariencia de estas morfologías depende de la fuerza de las interacciones interfaciales entre la matriz y el refuerzo. En nanocompuestos intercalados, la inserción de una matriz polimérica en la estructura de silicato estratificado ocurre de forma cristalográficamente regular, independientemente de la relación arcilla/polímero. Los nanocompuestos intercalados normalmente están intercalados por unas pocas cadenas moleculares del polímero. En algunos casos, las capas de silicato se floculan debido a la interacción borde-borde hidroxilada de las capas de silicato. Los nanocompuestos exfoliados consisten en láminas de espesor nanométrico individuales suspendidas en una matriz de polímero y son el resultado de una extensa penetración de las cadenas de polímero en las láminas de silicato, expandiendo el espaciado interlaminar hasta 10 nm o más (S and M. 2003, Koo 2006, Silvestre, Duraccio et al. 2011). Vaia y col.(R., K. et al. 1995) propuso un esquema de clasificación ampliado y más completo donde la estructura intercalada y exfoliada se enumeran en estructuras ordenadas o desordenadas, según el cambio de espaciado interlaminar y orientación de las nanopartículas. Una morfología intermedia entre la intercalación y la exfoliación, llamada exfoliación parcial, también puede estar presente. En el caso de la exfoliación ordenada, se conserva la disposición ordenada y paralela de nano capas y se

observa una morfología homogénea. En el caso de la exfoliación desordenada, las nanocapas individuales se distribuyen aleatoriamente en la matriz.

La morfología general de los nanocompuestos de arcilla es aún más compleja, ya que la presencia del nano-refuerzo puede producir cambios en la estructura y la morfología de la matriz. En consecuencia, la caracterización de las estructuras es esencial para establecer relaciones entre preparación, procesamiento y propiedades. La exfoliación es el objetivo final en la preparación de nanocompuestos, se espera que esta morfología conduzca a mejoras significativas en las propiedades de las matrices poliméricas, para bajos contenidos de refuerzo (Silvestre, Duraccio et al. 2011).

Normalmente, la incorporación de nano-arcillas en una matriz polimérica se puede efectuar a partir de tres técnicas principales:

- *Intercalación de solución:* La intercalación en solución consiste en un sistema solvente en el cual el polímero es soluble y la arcilla se puede hinchar y dispersar. Para preparar nanocompuestos basados en polímeros, el polímero se disuelve y el filosilicato normalmente se hincha, separadamente, en el solvente y luego las dos soluciones se mezclan permitiendo que la intercalación ocurra. En dicho proceso las cadenas de polímero reemplazan las moléculas de solvente dentro de los espacios interlaminares de la arcilla (S and CD. 2008). Sin embargo, probablemente sea necesario ajustar el procedimiento de forma flexible para lograr la máxima intercalación de polímero cuando el almidón es la matriz. En el caso de nanocompuestos basados en TPS, la técnica más utilizada consiste en mezclar primero el almidón y el filosilicato seguido de la gelatinización. En este caso, el proceso de intercalación tendrá lugar durante la gelatinización y esto se reflejará en cambios reológicos de la mezcla (Chiou, Yee et al. 2005). Un problema típico, es la intercalación del plastificante (glicerol) en la arcilla. Para minimizar este efecto es

necesario respetar el orden correcto de mezcla de los ingredientes (almidón, nanocarga y plastificante) o podría utilizarse un paso adicional de coprecipitación en etanol (YL, S et al. 2010).

- *Polimerización intercalativa in situ*: Durante la polimerización in situ, la arcilla se hincha en una solución de monómero, luego se produce la polimerización del monómero, y consecuentemente tiene lugar el aumento de  $d_{001}$  (espaciado interlaminar) de la arcilla, hasta en algunos casos conseguir una morfología completamente exfoliada. Sin embargo, dado que las cadenas moleculares de almidón se sintetizan durante el crecimiento de la planta de la cual se extrae, esta técnica se limita a nano-biocompuestos con almidón químicamente modificado tal como copolímeros de injerto de almidón como matriz (S and M. 2003, H, M et al. 2009, J, J et al. 2000).
- *Intercalación en fundido*: La intercalación en fundido implica procesar una mezcla de polímero con una arcilla en un equipo de procesamiento en fundido (por ejemplo, extrusora o mezclador intensivo). Durante el procesamiento, las cadenas poliméricas se intercalan entre las láminas de arcilla que a su vez son separadas por la acción de los esfuerzos de corte durante el proceso de mezclado. De esta manera se puede producir un sistema nanoestructurado cuya morfología se controla mediante las condiciones de procesamiento tales como temperatura, velocidad de rotación de tornillo y diseño de tornillo (elementos). Los esfuerzos de corte son necesarios para inducir la delaminación de las capas de arcilla; y es necesario un tiempo de residencia del orden de minutos para permitir la difusión de las cadenas de polímero en los espacios interlaminares y para aspirar obtener una morfología exfoliada. Sin embargo, la fuerte cizalladura y el largo tiempo de residencia también contribuirían a la degradación de las moléculas de almidón. Por lo tanto, es necesario equilibrar los parámetros de procesamiento para minimizar la

degradación de las cadenas poliméricas y obtener una morfología exfoliada (HR, DL et al. 2001, TD, PJ et al. 2001).

## 5.2 Objetivos

Los trabajos comprendidos en el siguiente capítulo tuvieron como objetivo principal mejorar la competitividad del material (TPS) con una alta relación eficiencia/costo mediante la incorporación de nanocargas a las mezclas de almidón termoplástico. Los objetivos particulares que se plantearon son los siguientes:

- Modificar químicamente la bentonita con el fin de mejorar la dispersión y la compatibilidad de las nanoarcillas en la matriz polimérica de almidón termoplástico modificado.
- Aumentar el espaciado interlaminar de la nanoarcilla mediante la modificación química seleccionada con el propósito de obtener una mayor intercalación de las cadenas poliméricas en las nanoarcillas.
- Mejorar las propiedades mecánicas y las propiedades de barrera de las matrices TPS3 y MTPS3 con el agregado de nanorefuerzos.
- Comprobar la hipótesis planteada de que la modificación de bentonita, tendrá una mayor compatibilidad y dispersión con la matriz de almidón modificada.
- Estudiar el cambio de propiedades de los nanocompuestos y las matrices de TPS3 y MTPS3 en función del tiempo y humedad de almacenamiento, lo cual es relevante para la aplicación final propuesta.

## 5.3 Preparación de Nanocompuestos

### 5.3.1 Materiales

La arcilla utilizada fue bentonita comercial con capacidad de intercambio catiónico de 105 meq/100g suministrada por Minarmco S.A (Argentina). La bentonita utilizada en este estudio consiste predominantemente de montmorillonita, como se evidenció en los patrones de difracción de rayos X (XRD). Contiene cuarzo y feldespato como impurezas principales, así como rastros de yeso y sepiolita. El modificador, cloruro de benzalconio (CBK), cuya composición química es  $C_{17}H_{30}ClN$  y pureza 80 %, fue suministrado por Química DEM.

Las matrices poliméricas utilizadas fueron TPS3 y MTPS3 cuyas formulaciones fueron optimizadas en los Capítulos III y IV respectivamente.

### 5.3.2 Modificación química de bentonita

El cloruro de benzalconio (una mezcla de cloruros de alquil dimetil bencil amonio, CBK) es un compuesto de amonio cuaternario superficial. Es ampliamente utilizado como conservante antimicrobiano en productos farmacéuticos y en medicina clínica para desinfectar material termolábil. Fue el primer compuesto de amonio cuaternario disponible en el mercado. Además es un compuesto miscible en agua, cuya solución acuosa es ligeramente alcalina (R, K et al. 1995).

Químicamente, los compuestos de amonio cuaternario están compuestos de amonio, el átomo de nitrógeno presenta valencia de cinco, con cuatro radicales alquilo sustituidos o radicales heterocíclicos de un tamaño o longitud de cadena determinada, y el quinto radical sustituyente (X) es un haluro, sulfato, o radical similar.

La modificación de la bentonita consiste en la adición de sal de amonio cuaternario con una cadena de doce o más átomos de carbono en suspensión acuosa. Las moléculas de sal reducen la tensión superficial de la arcilla cuando esta es dispersada en medio orgánico. Kowalska y col. (M., Ing. María Paula Guarás



H. et al. 1994), encontró que las interacciones de arcilla con compuestos orgánicos implican carga electrostática en la superficie del silicato influenciadas por el peso molecular, la longitud de cadena y el grupo funcional de la molécula orgánica adsorbida.

Previo a la modificación de bentonita natural, es necesario realizar el cálculo de la cantidad modificador (CBK en este caso) necesario para obtener una determinada fracción de la CEC (capacidad de intercambio catiónico) ya estudiada en proyectos anteriores del grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos. Se utilizó la **Ec. 5.1** para realizar cálculo.

$$m_{\text{mod}} = \frac{f \cdot \text{CEC} \cdot x}{1000} \cdot \text{PM}_{\text{mod}} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Dónde:

$f$  = fracción de CEC = 0.75

CEC = capacidad de intercambio catiónico = 105meq/100g de arcilla.

$x$  = cantidad de arcilla = 200 g

$\text{PM}_{\text{mod}}$  = peso molecular del modificador = 375 g

$$m_{\text{mod}} = 71.677 \text{ ml}$$

Debe tenerse en cuenta que el grado de pureza del modificador es del 80 %.

La modificación se realizó en el reactor químico que se muestra en la **Fig. 5.2**. Se introdujeron 6 litros de agua destilada y se calentaron hasta una temperatura de 80 °C. Luego se agregó la arcilla en agitación constante, de modo de lograr una buena dispersión. Se colocó la cantidad calculada del modificador y se dejó reaccionar durante 15 minutos en agitación constante. Se retiró la mezcla del reactor, se filtró la arcilla y se secó en estufa a 100 °C. Por último, la arcilla

se liofilizó, se molió manualmente en mortero y se tamizó. La bentonita modificada recibió el nombre BENT-CBK.



**Fig. 5.2** *Reactor químico utilizado en la modificación de la bentonita.*

### 5.3.3 Procesamiento de Nanocompuestos

Se prepararon nanocompuestos de matrices TPS3 y MTPS3 utilizando Bentonita natural (BENT) y Bentonita modificada (BENT-CBK) como nanorefuerzos, en extrusora de doble tornillo. Como estrategia de procesamiento, se utilizó la técnica de dispersión de nanocargas asistida por solvente. Las nanoarcillas, previo a la extrusión, se dispersaron en el plastificante, solvente afín a las arcillas ya que ambos son hidrofílicos. El modificador CBK es un producto higroscópico con lo cual BENT-CBK también será afín al plastificante.

Se prepararon mezclas con 3% en peso de nanoarcilla, utilizando como matrices TPS3, y MTPS3 optimizadas y caracterizadas en los capítulos III y IV respectivamente. La nomenclatura de

los cuatro nanocompuestos extrudados será: TPS3-3BENT, TPS3-3CBK, MTPS3-3BENT, MTPS3-3CBK. Finalmente se obtuvieron películas de  $\sim 1 \times 150 \times 200 \text{ mm}^3$  mediante moldeo por compresión. Las condiciones de procesamiento fueron las mismas con las cuales se procesaron las matrices y se encuentran descriptas en el Capítulo III y Capítulo IV.

#### 5.3.4 Caracterización

En primer lugar se caracterizó la bentonita modificada. Se analizó la efectividad de la modificación mediante FTIR), caracterización del espaciado interlaminar (DRX), la absorción de humedad y la estabilidad térmica (, TGA).

Se almacenaron las matrices (TPS3 y MTPS3) y los cuatro nanocompuestos en reservorios con diferentes humedades relativas: 25 %HR, 50 %HR y 75 %HR. Para cada tiempo de almacenamiento (1 semana, 1 mes, 4 meses y 9 meses) se caracterizaron las propiedades morfológicas (SEM y DRX), las propiedades mecánicas (tracción uniaxial), las propiedades térmicas (DSC y TGA), las propiedades de barrera (absorción de agua y permeabilidad al vapor de agua) y la biodegradabilidad.

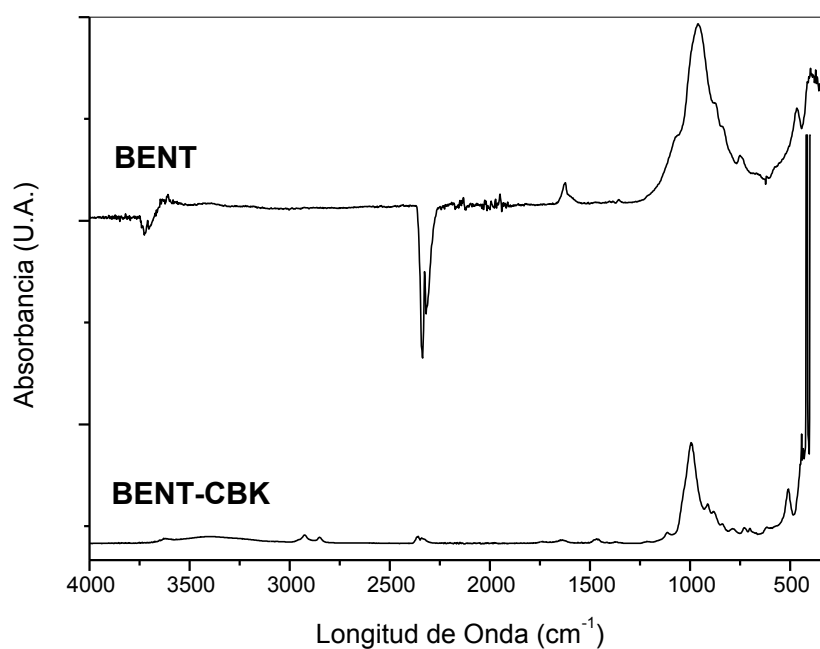
Los métodos utilizados para la caracterización de los materiales en estudio se detallaron en el Capítulo II correspondiente a la sección de Materiales y Métodos.

## 5.4 Resultados y Discusión

### 5.4.1 Caracterización del refuerzo

#### 5.4.1.1 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR de la bentonita natural y modificada se pueden observar en la **Fig. 5.3**.



**Fig. 5.3** Espectro FTIR de BENT y BENT-CBK.

En la **Tabla 5.1** se detallan los enlaces y grupos funcionales presentes en cada uno de los espectros.

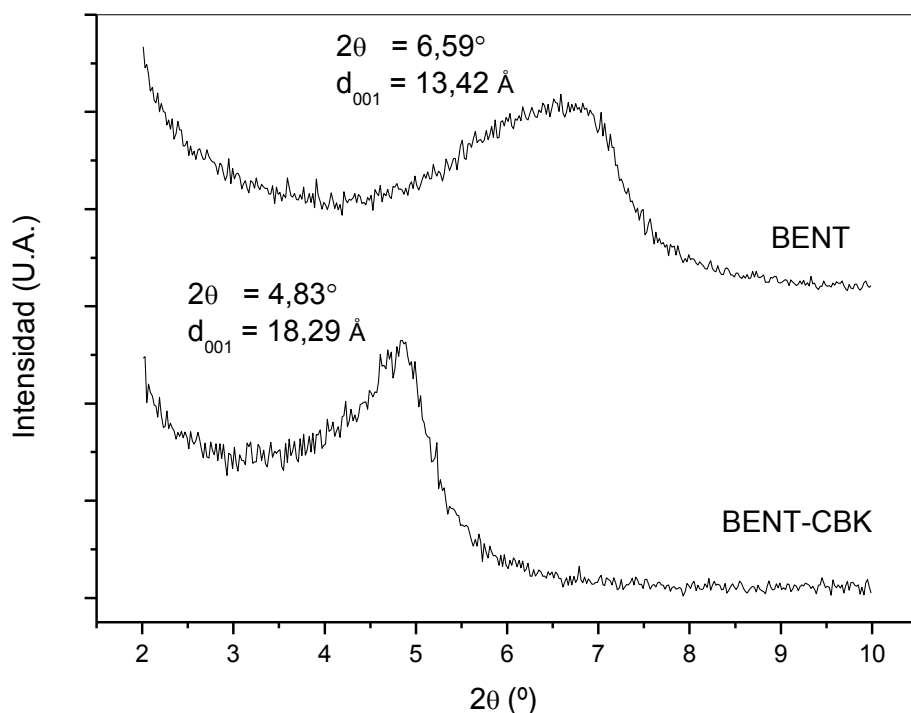
**Tabla 5.1** Grupos y enlaces correspondientes a las bandas de absorción de la bentonita natural y modificada y posiciones de los mismos en el espectro FTIR.

| Grupos (enlaces)            | Bentonita Natural ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Bentonita-CBK ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------------------|--|------------------------------------|
| O-H estiramiento asimétrico | 3625                                   | 3623                               |
| O-H estiramiento simétrico  | 3427                                   | 3425                               |
| C-H estiramiento asimétrico | ---                                    | 2922                               |
| C-H estiramiento simétrico  | ---                                    | 2854                               |
| H-O-H flexión               | 1658                                   | 1639                               |
| Flexión $\text{CH}_3$       | ---                                    | 1465                               |
| Si-O estiramiento           | 1002                                   | 997                                |
| Capa octaédrica             | 798                                    | 790                                |
| Si-O                        | 514                                    | 511                                |
| Si-O-Si                     | 449                                    | 420                                |
| Flexión de C-H aromático    | ---                                    | 727                                |
| Flexión de C-H aromático    | ---                                    | 703                                |

Los picos de vibración característicos de bentonita natural se encuentran en 449 y 1002  $\text{cm}^{-1}$  y corresponden a los enlaces característicos de la arcilla Si-O-Si y Si-O (Motawie, Madany et al. 2014). El agua absorbida se observa en la región de flexión de H-O-H (1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ ) y la zona asimétrica y simétrica del estiramiento de los enlaces O-H (3100 a 3700  $\text{cm}^{-1}$ ). Estas bandas se encuentran presentes en ambas arcillas (LB, AR et al. 2008). La intensidad de estas bandas se redujo con la modificación, debido a la intercalación de la sal cuaternaria, que modifica la superficie de la bentonita, transformándola en una superficie menos hidrofílica. El CBK es higroscópico es por ello que se observan las bandas de agua. Cuando se modifica la arcilla, los OH de la misma reaccionan con los de CBK, disminuyendo en cierta medida la hidrofiliidad de la arcilla final. Se observan bandas características de CBK correspondientes a la aromaticidad a 727  $\text{cm}^{-1}$  y 703  $\text{cm}^{-1}$ , y metilos unidos a hidrógeno a 1465  $\text{cm}^{-1}$  (Rutala 1996).

#### 5.4.1.2 Difracción de Rayos X

Utilizando la técnica de difracción de rayos X, se estudió el efecto de la modificación de la bentonita sobre cambios en su espaciado interlaminar. Los difractogramas de BENT y BENT-CBK se observan en la **Fig. 5.4**.



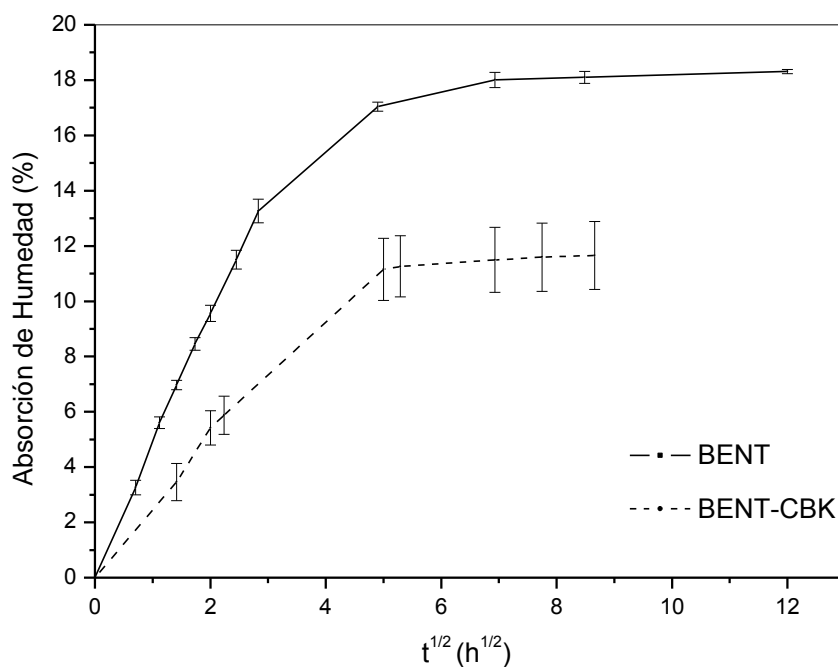
**Fig. 5.4** Difractogramas (DRX) de BENT y BENT-CBK.

Utilizando la Ley de Bragg (Cullity 1967), se calculó el espaciado interlaminar de la arcilla a partir la posición  $2\theta$  de los picos obtenidos en los difractogramas. Se encontró que la modificación de la bentonita con CBK aumentó el espaciado interlaminar de la misma en aproximadamente un 36%, con respecto a la bentonita natural. El modificador se aloja en la superficie de las láminas de arcilla aumentando el espacio interlaminar con el objetivo de que las cadenas de polímero puedan

penetrar más fácilmente entre ellas (Kim, Malhitra et al. 2006). A partir de este resultado, puede asegurarse que la modificación de la arcilla se realizó con éxito.

#### 5.4.1.3 Absorción de Humedad

La introducción del modificador CBK entre las láminas de arcilla tiene como objetivo transformar la bentonita en una arcilla menos hidrofílica. Por esta razón, es importante evaluar la absorción de humedad de las arcillas. La **Fig. 5.5** muestra las curvas de absorción de humedad de BENT y BENT-CBK.



**Fig .5.5** Curvas de absorción de humedad en función del tiempo de BENT y BENT-CBK.

Es posible observar en las curvas que la arcilla modificada con CBK produce una reducción del 6.66% en la absorción de humedad. Lo que sucede es que se introduce un catión con una cola

hidrofóbica, que interacciona electrostáticamente con la arcilla en el espaciado interlamina, que produce que la organoarcilla tenga menos afinidad con el agua. En el capítulo IV, se obtuvo una matriz basada en almidón modificado con el objetivo de realizar un producto menos hidrofílico. Se espera que BENT-CBK posea una mayor afinidad con dicha matriz, debido a que poseen caracteres similares.

#### **5.4.1.4 Estabilidad Térmica**

La estabilidad térmica de las arcillas es un aspecto importante a evaluar, ya que en el caso de BENT-CBK, durante el procesamiento podría producirse la degradación térmica del modificador orgánico. La degradación de los organo-modificadores de arcilla durante el mezclado en fundido no es posible de cuantificar y depende de diversas variables tales como la estabilidad térmica durante el procesamiento del propio modificador, la matriz utilizada, la técnica de procesamiento y los parámetros de procesamiento utilizados. La arcilla que muestra la mayor distancia entre láminas y cumple con la carga óptima / balance de hidrofobicidad / hidrofiliidad con la matriz puede conducir o no la mejor dispersión en el nanocompuesto con propiedades eficientemente mejoradas dependiendo de la estabilidad de procesamiento de la organo-modificadores de arcilla (Ludueña, Vazquez et al. 2013). Las curvas de pérdida de peso y su derivada en función de la temperatura pueden observarse en las **Fig. 5.6** y **Fig. 5.7** respectivamente.



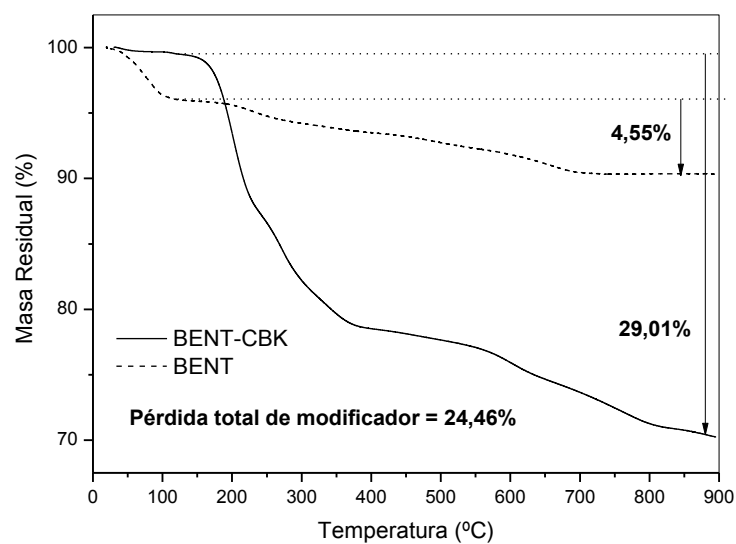


Fig. 5.6 Pérdida de peso en función de la temperatura de BENT y BENT-CBK.

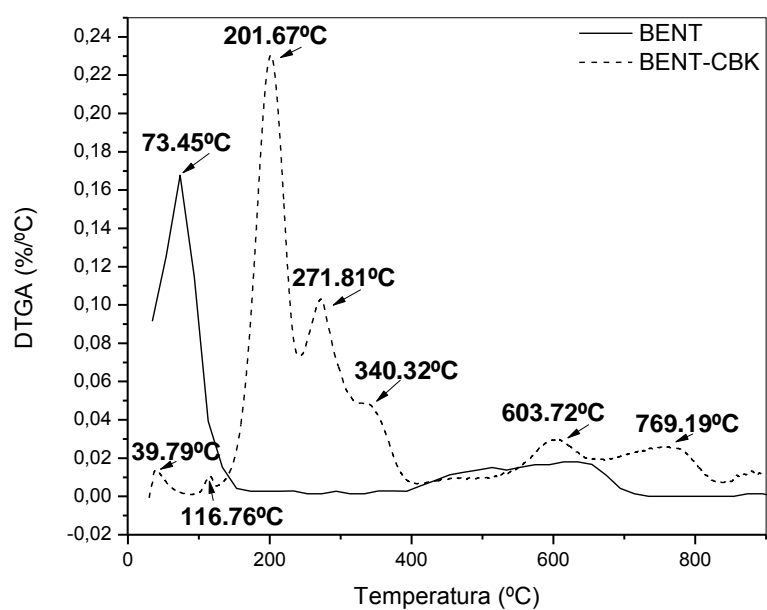


Fig. 5.7 Derivada de masa residual en función de la temperatura de BENT y BENT-CBK.

Se puede observar en el gráfico de la **Fig. 5.6**, una primera caída de pérdida de peso entre 50 ° C y 120 ° C (Zhang, Yu et al. 2007) correspondiente a la evaporación de agua. La bentonita natural presenta una caída más abrupta en la curva de masa residual en función de la temperatura que BENT-CBK en esta zona lo que indica que posee mayor cantidad de agua en su estructura. Este resultado confirma que la modificación de la arcilla con CBK disminuye el carácter hifrofilico de la bentonita natural. La cantidad de catión modificador respecto a la masa total de arcilla es de 24.46 % por lo tanto, es de interés tener en cuenta la posibilidad de degradación de los mismos durante el procesamiento, ya que si ocurre, este va a ser uno de los parámetros que determine las propiedades mecánicas finales del nanocompuesto. A 190 °C se encuentra la temperatura de inicio de la degradación que corresponde al 10% de pérdida de peso del modificador CBK (ADAIR, GEFTIC et al. 1969). Es importante resaltar que debido a los esfuerzos de corte impuestos durante el procesamiento, se genera disipación viscosa, lo cual produce que el material dentro de la extrusora experimente temperaturas sensiblemente mayores a las impuestas en el perfil de temperatura. Sin embargo, la temperatura máxima de procesamiento de los nanocompuestos es de 110 °C, significativamente menor a la temperatura de degradación de CBK, con lo cual podríamos asegurar que no se producirá degradación del modificador. Claro está, que aun así es preciso tener un control de los cambios de temperatura generados por cizalla, de modo de prevenir la degradación (Sessini, Arrieta et al. 2016).

#### ***5.4.1.5 Conclusiones parciales***

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización de la bentonita original y la modificada muestran que fue posible modificar bentonita con cloruro de benzalconio; sal cuaternaria disponible en el mercado de muy bajo costo con propiedades bactericidas y antimicrobianas.

Se evaluó la correcta modificación por FTIR y se identificaron grupos propios de la sal de amonio que comprueban que la bentonita se encuentra modificada.

Utilizando la técnica de DRX y a partir de la ley de Bragg fue posible calcular el espaciado interlaminar. Se observó un aumento del 36% en el espaciado interlaminar de BENT-CBK con respecto a la BENT natural.

Fue posible reducir la absorción de humedad de la arcilla un 6.6%, esta reducción en la hidrofiliidad de la arcilla también se corroboró a partir de los ensayos de TGA. Se espera con este resultado obtener una mayor compatibilidad de BENT-CBK en la matriz MTPS3, ya que ambos presentan una hidrofiliidad reducida con respecto al TPS y a la BENT natural.

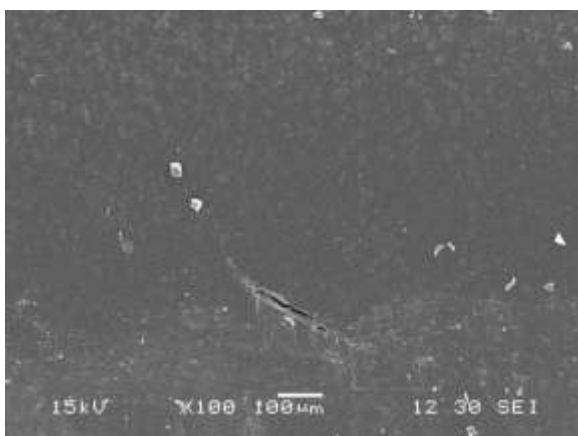
Por último se evaluó la estabilidad térmica del modificador orgánico dentro de la arcilla, con el objetivo de prevenir su posible degradación durante el procesamiento. Se encontró que la temperatura de inicio de degradación que corresponde al 10% de pérdida de peso del modificador es de 190 °C, con lo cual existe un margen entre esta temperatura y la de procesamiento (110 °C).

#### 5.4.2 Caracterización de Nanocompuestos

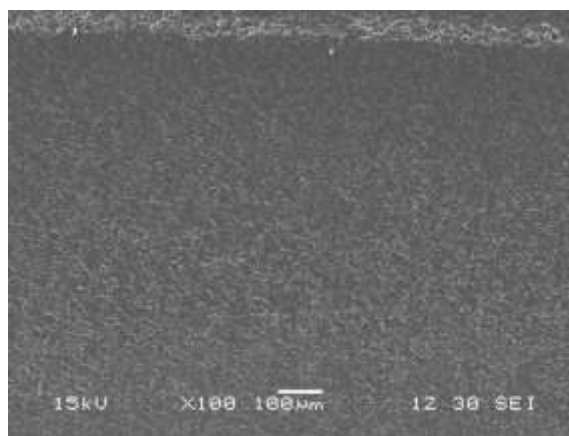
##### *5.4.2.1 Análisis morfológico (SEM, DRX): gelatinización, estabilidad de la microestructura y retrogradación*

En primer lugar es preciso evaluar la correcta gelatinización del material en presencia de los nanorefuerzos. En los Capítulos III y IV se analizaron las micrografías SEM de las matrices TPS3 y MTPS3. La **Fig. 5.8** muestra las micrografías de las matrices y los nanocompuestos estudiados luego del almacenamiento durante 1 semana 50 %HR.

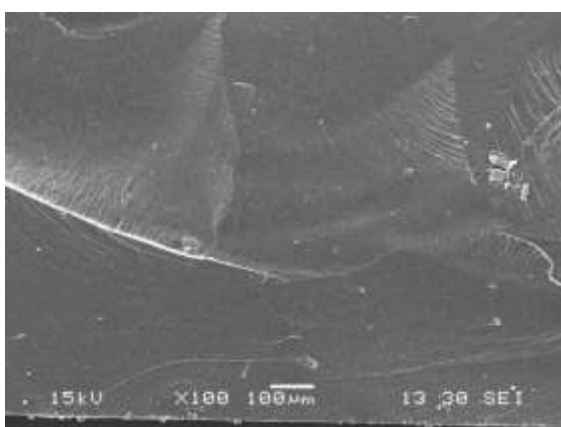
**TPS3**



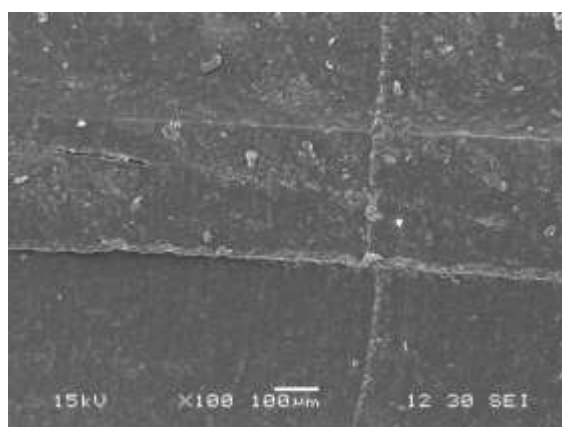
**MTPS3**



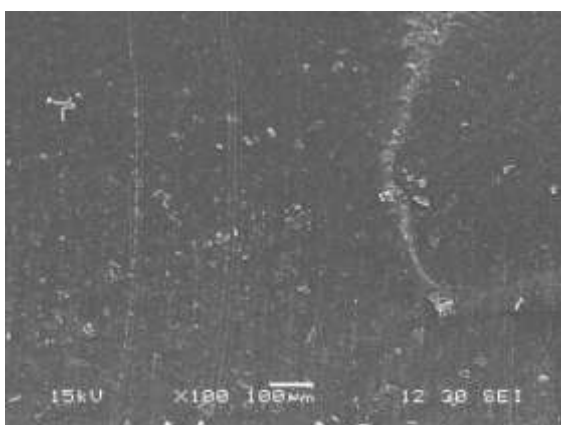
**TPS3-3BENT**



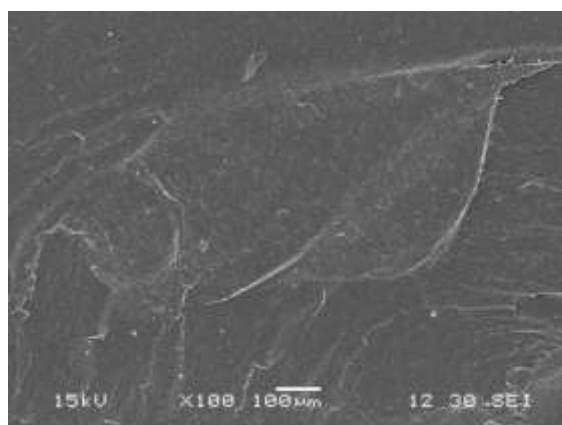
**MTPS3-3BENT**



**TPS3-3CBK**



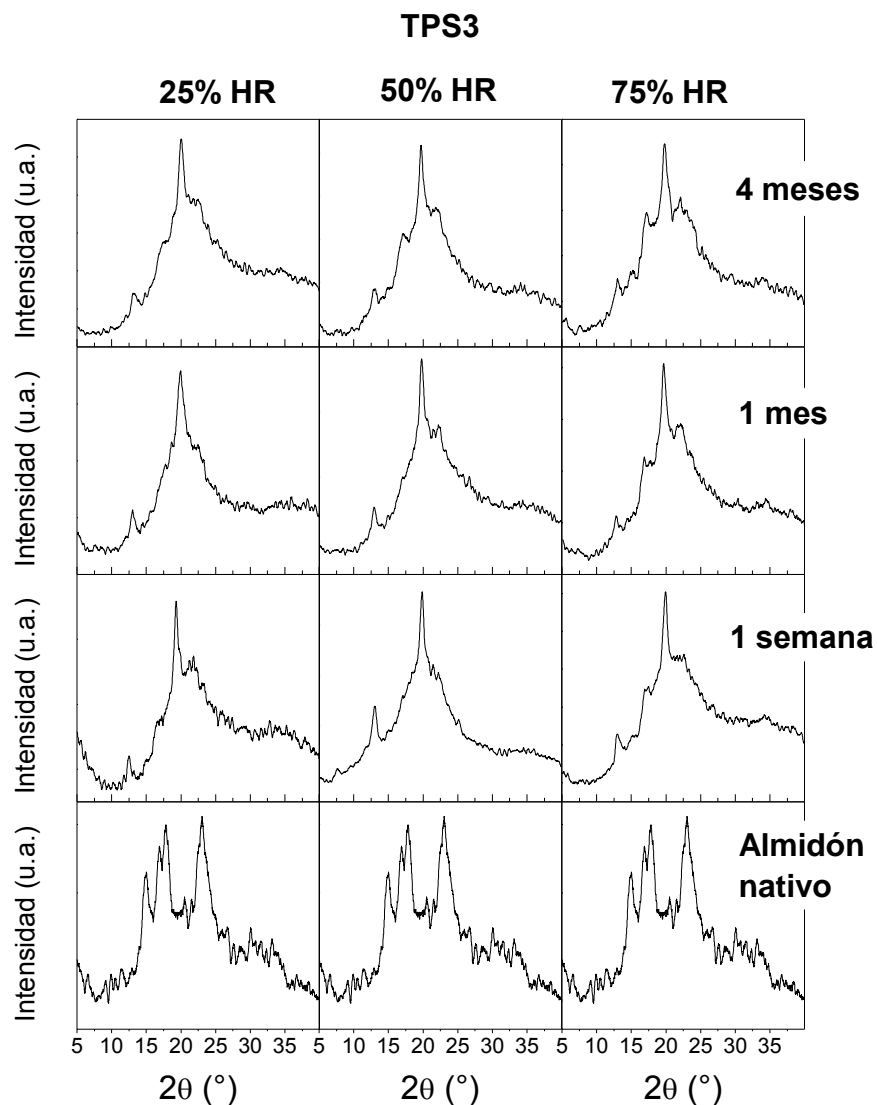
**MTPS3-3CBK**



**Fig. 5.8** Micrografías SEM de las superficies criofracturadas de las matrices y los nanocompuestos estudiados.

Se puede observar una fase continua en todos los nanocompuestos, con lo cual es posible afirmar que existe gelatinización completa (Schmitt, Guidez et al. 2015). En ningún caso se observan gránulos residuales de almidón nativo por lo que se puede concluir que no existe influencia adversa de los nanorefuerzos utilizados en la gelatinización del material. Los nanocompuestos fueron también observados con mayor magnificación (500x y 1000x). No se observaron aglomerados de nanoarcillas de tamaño micrométrico, sin embargo para analizar la dispersión e intercalación de la arcilla en la matriz polimérica es necesario realizar estudios en microscopio electrónico de transmisión (TEM). El grupo de Materiales Compuestos Termoplásticos cuenta con el equipo mencionado, sin embargo aún no fue posible instalarlo hasta el día de la fecha. Como trabajo a futuro se plantea observar los nanocompuestos en TEM para ampliar el análisis realizado.

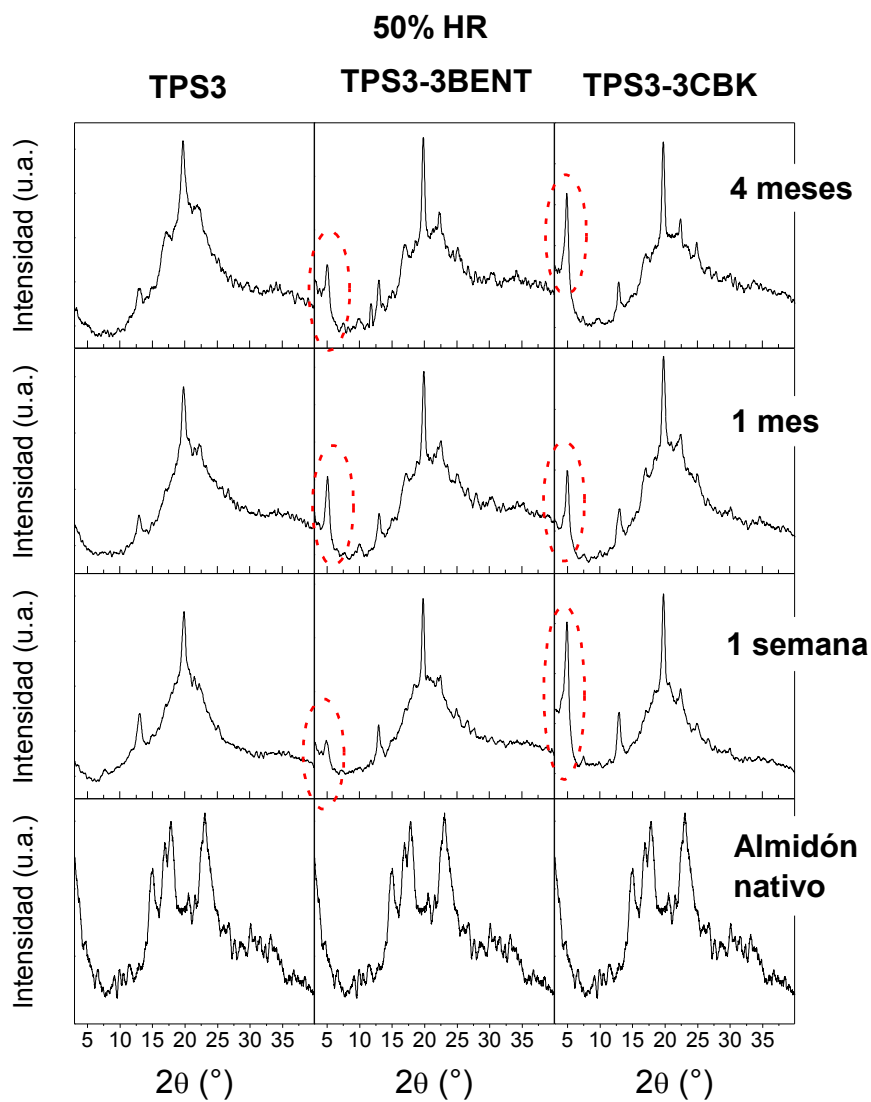
Los materiales fueron ensayados por DRX para caracterizar el fenómeno de retrogradación de los nanocompuestos en comparación con las matrices puras y para comparar el grado de dispersión de las arcillas en los nanocompuestos. El espaciado interlaminar de la nanoarcilla en cada matriz fue calculado utilizando la Ley de Bragg para los picos de difracción situados entre  $2^{\circ}$  y  $10^{\circ}$  que corresponden a las nanoarcillas. Se analizaron estos aspectos en función del tiempo de almacenamiento y de la humedad relativa a la cual fueron almacenados. La **Fig. 5.9** muestra los patrones de difracción de rayos X del TPS3 en función del tiempo y de la humedad relativa de almacenamiento.



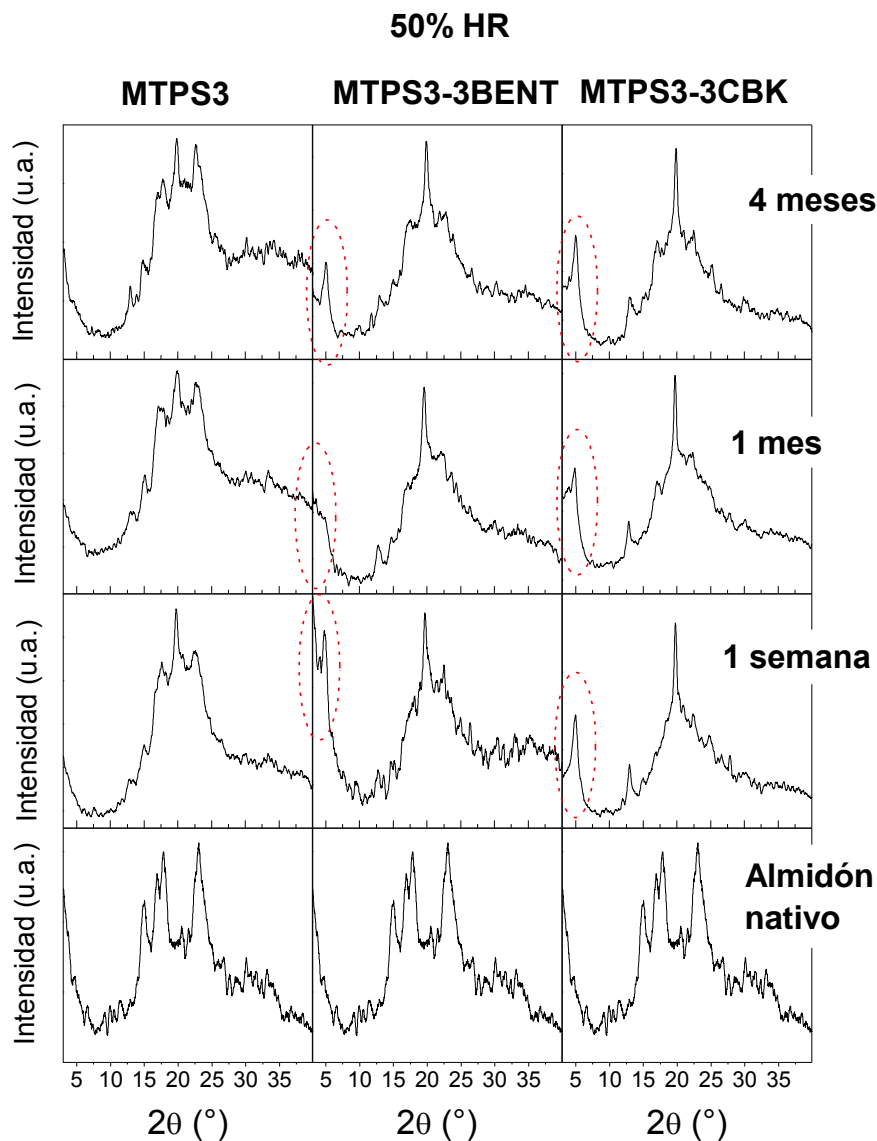
**Fig. 5.9** Patrones de difracción de rayos X de la matriz TPS3 en función del tiempo y la humedad de almacenamiento a diferentes humedades relativas.

Se puede observar que las tendencias en función del tiempo de almacenamiento se mantienen sin modificaciones significativas para las muestras almacenadas a 25 y 75 % de humedad relativa, en comparación con las ya analizadas en el Capítulo III a 50 %HR. En resumen, las muestras muestran retrogradación entre 1 semana y 1 mes de almacenamiento independientemente

de la humedad relativa del medio. En las **Figs. 5.10 y 5.11** se muestran los resultados de DRX para TPS3, MTPS3 y sus nanocompuestos en función del tiempo de almacenamiento a 50 % HR. Los espectros no mostraron diferencias significativas comparando a igual tiempo de almacenamiento y mismo material a 25 y 75 %HR.



**Fig. 5.10** Espectros de difracción de rayos X de los nanocompuestos de matriz TPS3 en función del tiempo de almacenamiento a 50 %HR.



**Fig. 5.11** Espectros de difracción de rayos X de los nanocompuestos de matriz MTPS3 en función del tiempo de almacenamiento a 50 %HR.

Se puede observar que la incorporación de ambas nanoarcillas dentro de las matrices de TPS3 y MTPS3 provoca la superposición de los picos correspondientes a la estructura cristalina de los polímeros y de la arcilla. Por esta razón, no es objetivo el análisis del tipo de estructura cristalina y retrogradación de las matrices poliméricas a partir de estos gráficos. En los difractogramas de



todos los nanocompuestos puede observarse la aparición de un pico de difracción a bajos ángulos ( $2\theta \sim 3^\circ$ ) el cual corresponde al espaciamiento basal de las arcillas dentro de los nanocompuestos. Este parámetro se puede utilizar para la comparación del grado de dispersión del refuerzo dentro de las distintas matrices y en función del tiempo de almacenamiento a cada una de las humedades (Schmitt, Guidez et al. 2015). La **Tabla 5.2** muestra los resultados del espaciamiento basal, calculado a partir de la Ley de Bragg.

**Tabla 5.2** Espaciado interlaminar de las arcillas dentro de los nanocompuestos en función del tiempo y la humedad de almacenamiento.

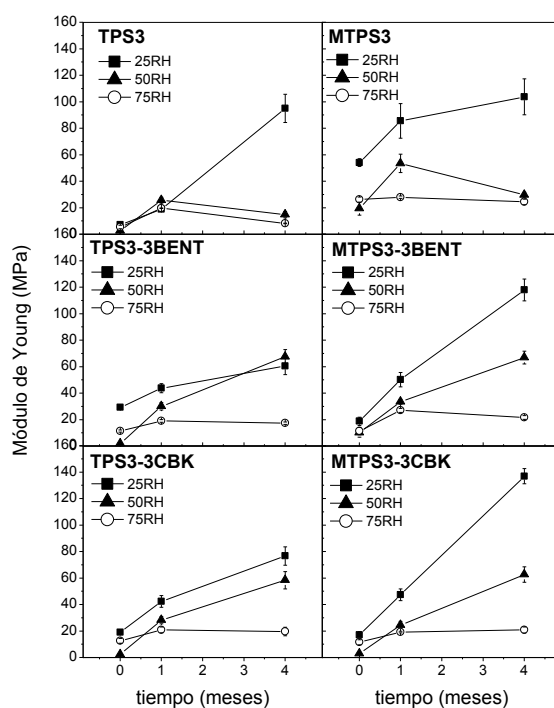
| Muestra            | Tiempo de almacenamiento | $d_{001}$ (Å)<br>(25 %HR) | $d_{001}$ (Å)<br>(50 %HR) | $d_{001}$ (Å)<br>(75 %HR) |
|--------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <b>TPS3-3BENT</b>  | 1 semana                 | 18.44                     | 18.29                     | 17.22                     |
|                    | 1 mes                    | 17.43                     | 17.43                     | 17.50                     |
|                    | 4 meses                  | 18.44                     | 17.85                     | 17.85                     |
| <b>TPS3-3CBK</b>   | 1 semana                 | 17.56                     | 17.70                     | 17.70                     |
|                    | 1 mes                    | 17.16                     | 17.92                     | 18.37                     |
|                    | 4 meses                  | 18.21                     | 17.92                     | 17.63                     |
| <b>MTPS3-3BENT</b> | 1 semana                 | 17.92                     | 18.52                     | 17.99                     |
|                    | 1 mes                    | 18.68                     | <b>20.12</b>              | 19.24                     |
|                    | 4 meses                  | 17.50                     | 17.56                     | 17.49                     |
| <b>MTPS3-3CBK</b>  | 1 semana                 | <b>20.49</b>              | 18.21                     | 17.92                     |
|                    | 1 mes                    | 16.46                     | 18.44                     | 18.14                     |
|                    | 4 meses                  | ---                       | 17.36                     | <b>20.49</b>              |

En la sección de caracterización de refuerzo, se calculó el espaciado basal de las nanoarcillas antes de ser introducida en el nanocompuestos. La bentonita posee un  $d_{001} = 13.42 \text{ Å}$ , mientras que la bentonita modificada presentó un  $d_{001} = 18.29 \text{ Å}$ . En primer lugar, se observa que el espaciado interlaminar de la BENT aumentó en todos los casos. Este hecho puede atribuirse a la polaridad de la arcilla, lo cual la hace más compatible con la matriz de almidón termoplástico TPS3

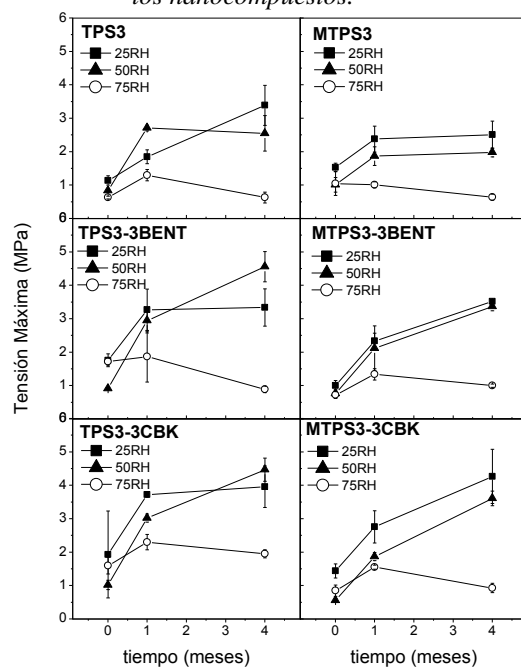
y es por ello que las cadenas tienen mayor tendencia a intercalarse entre las láminas de arcilla. La misma tendencia se observó cuando la BENT se dispersó en la matriz de MTPS3. Si bien la modificación de almidón restringe los grupos OH disponibles en la estructura, la matriz continúa siendo polar y es compatible con la BENT. La modificación de la arcilla convierte al filosilicato en organofílico, y esto genera que BENT-CBK disminuya su compatibilidad con la matriz TPS3. Es posible realizar esta afirmación basándonos en el hecho de que BENT-CBK no presentó cambios significativos en su espaciado interlaminar dentro de los nanocompuestos. En el caso de BENT-CBK dispersa en MTPS3 se observaron aumentos en el  $d_{001}$ , es de esperar que sean compatibles debido a que ambos poseen un carácter menos hidrofílico que BENT y TPS3 respectivamente. Cabe destacar que no se observan cambios apreciables en el espaciado interlaminar de las arcillas en las distintas matrices poliméricas en función de la humedad de almacenamiento, lo que indica que este parámetro no influye en la dispersión de la arcilla. En cuanto al tiempo de almacenamiento, en casi todos los nanocompuestos se observa una disminución del espaciado interlaminar luego de un mes de almacenamiento y un aumento del mismo a los 4 meses de almacenamiento. Estos cambios pueden ser atribuidos a la retrogradación que se produce en el material durante el almacenamiento (Schmitt, Guidez et al. 2015).

#### **5.4.2.2 Propiedades Mecánicas**

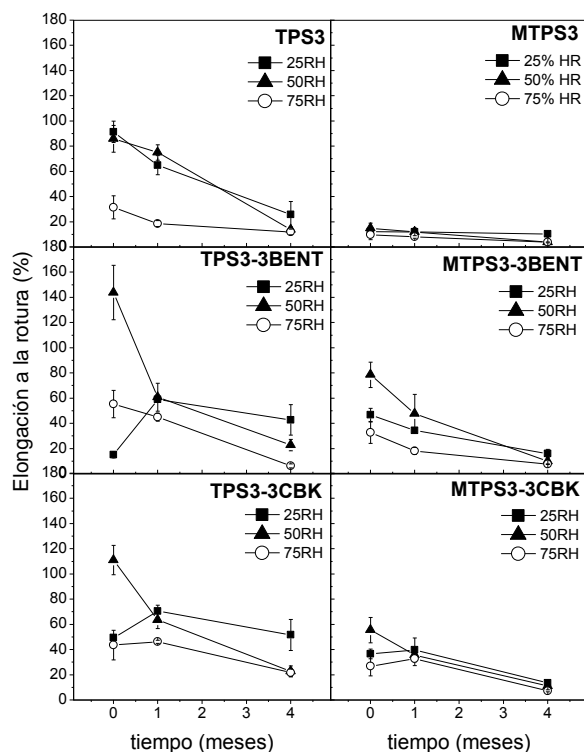
Se evaluaron las propiedades mecánicas en tracción uniaxial de las matrices y los nanocompuestos en función de la humedad y del tiempo de almacenamiento. Las **Fig. 5.12, 5.13 y 5.14** muestran las tendencias encontradas para el Módulo de Young ( $E$ ), la tensión máxima ( $\sigma_{\max}$ ) y la elongación a la rotura ( $\epsilon_r$ ).



**Fig. 5.12** Módulo de Young en función del tiempo y humedad de almacenamiento de las matrices y los nanocompuestos.



**Fig. 5.13** Tensión máxima en función del tiempo y humedad de almacenamiento de las matrices y los nanocompuestos.



**Fig. 5.14** Elongación a la rotura en función del tiempo y humedad de almacenamiento de las matrices y los nanocompuestos.

En primer lugar podemos observar un aumento del módulo de Young en función del tiempo de almacenamiento para todos los materiales. Este comportamiento se registró también en el Capítulo III y se atribuye a la retrogradación del almidón. El material comienza a recrystalizar, los cristales actúan como puntos de entrecruzamiento los cuales refuerzan la red aumentando su rigidez (Mali, Grossmann et al. 2006). Con respecto al comportamiento del módulo de Young en función de la humedad relativa de almacenamiento, es posible notar que las muestras almacenadas a 25 %HR poseen una mayor rigidez y las muestras almacenadas al 75 %HR presentan menores valores de módulo. Esto se puede asociar con el hecho de que el agua que se encuentra suspendida en el ambiente es absorbida por la matriz y actúa como plastificante facilitando los movimientos de las cadenas poliméricas y aumentando la flexibilidad del material (Van Soest, De Wit et al. 1996). En cuanto al efecto de la incorporación del refuerzo sobre el módulo de Young de las matrices, es

significativo sólo en las muestras MTPS3-3BENT y MTPS3-3CBK almacenadas a 25 %HR y 50 %HR. Los demás nanocompuestos también presentan aumentos pero en menor medida. Este resultado puede correlacionarse con los resultados obtenidos por DRX, donde se encontró que MTPS3-3BENT y MTPS3-3CBK presentan una mejor dispersión de arcilla en la matriz polimérica que el resto de los sistemas estudiados. La tensión máxima sigue la misma tendencia que el módulo de Young. En cuanto a la elongación a la rotura no se encuentran diferencias apreciables en función de la humedad y el tiempo de almacenamiento se mantiene aproximadamente constante. Este resultado se condice con los resultados obtenidos en el Capítulo III y con los resultados obtenidos por Van. Soest y col. (Soest, Hulleman et al. 1996). A diferencia de la mayoría de los nanocompuestos, donde la elongación a la rotura disminuye en gran medida con respecto a la matriz, los nanocompuestos de almidón mantienen su elongación aproximadamente constante. Esto puede ser explicado por diferentes mecanismos que tienen lugar en el material: 1) cuando el material comienza a sufrir retrogradación, este proceso causa fragilización y reduce la elongación a la rotura. La incorporación de nanoarcillas puede desacelerar el proceso de retrogradación y 2) la adición de nanoarcillas y su fuerte interacción con las moléculas de agua (por interacciones ion-dipolo) puede ayudar a retener la humedad en las muestras, resultando en un material más plastificado con una mayor elongación a la rotura. Claramente ocurre una competencia entre estos mecanismos posibles que dan por resultado los valores obtenidos (Dean, Yu et al. 2007).

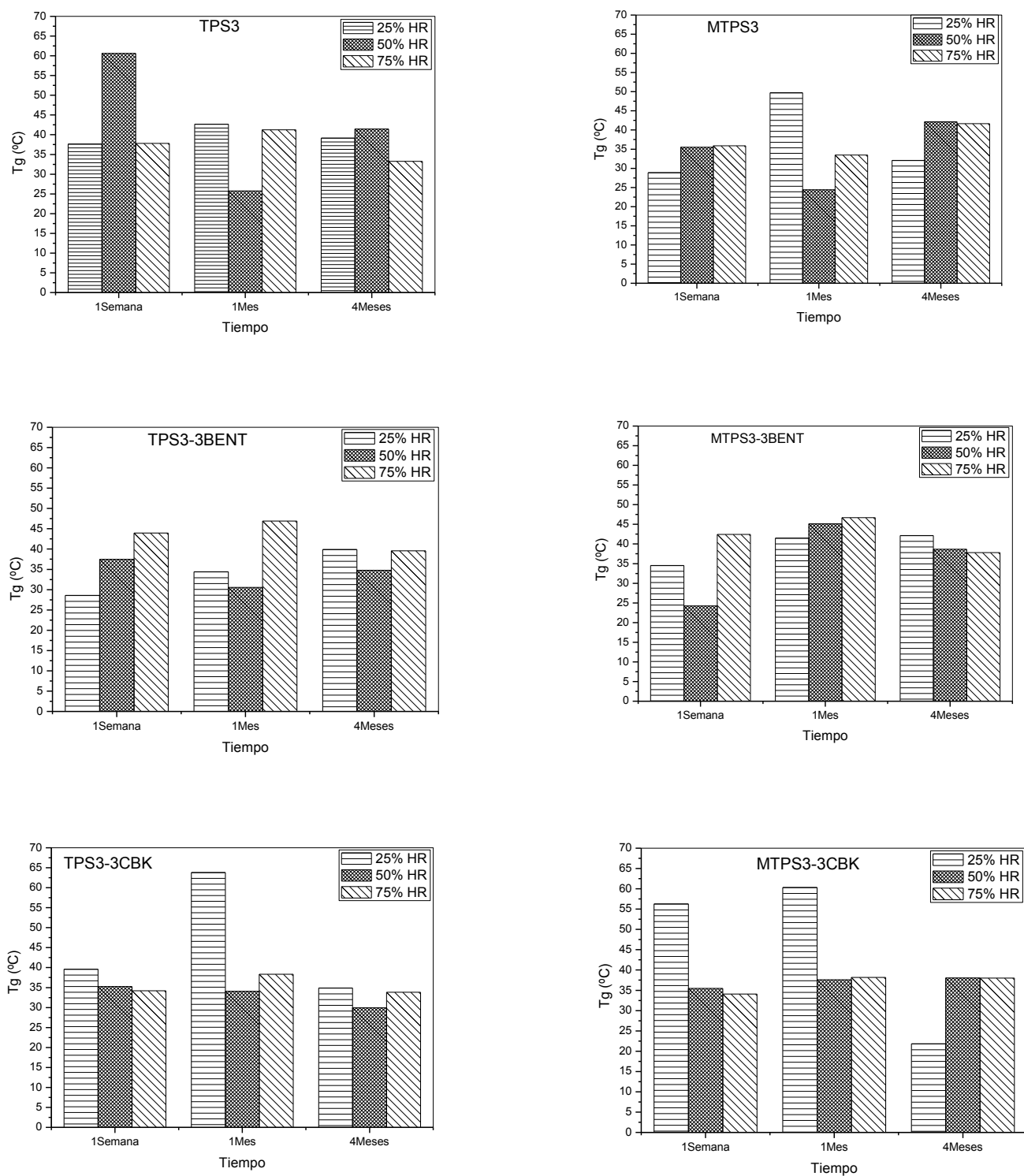
Por otro lado, es posible analizar los resultados en función de la humedad de almacenamiento y, por lo tanto, con respecto al agua absorbida por el material. Cuando la humedad ambiente se encuentra por debajo de 50 %, el módulo elástico y la tensión máxima de los compuestos ascienden, lo que significa que una baja humedad ambiente rigidiza el material. Además, si el contenido de agua es bajo, mejora la interacción de los enlaces de hidrógeno entre el almidón y las moléculas de bentonita, contribuyendo al efecto anteriormente explicado. Es por ello que los materiales almacenados al 25 %HR y 50 %HR presentan mayores valores de  $E$  y  $\sigma_{m\acute{a}x}$ . Si la humedad ambiente es demasiado alta, el efecto de los grupos OH en las moléculas de agua libres,

produce que la interacción de los puentes de hidrógeno entre la arcilla y las moléculas de almidón se reduzca, lo que da como resultado la disminución del módulo y la tensión máxima de los materiales compuestos (Huang, Yu et al. 2004).

#### *5.4.2.3 Propiedades Térmicas*

##### *A) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Se evaluaron las propiedades térmicas de las matrices y los nanocompuestos en función del tiempo y humedad de almacenamiento por DSC. Se calculó la temperatura de transición vítrea superior y los resultados se expusieron en la **Fig. 5.15**. Es importante la determinación de la Tg teniendo en cuenta la aplicación final del material.



**Fig. 5.15** Temperatura de transición vítrea de las matrices y nanocompuestos en función del tiempo y humedad de almacenamiento.

No fue posible encontrar una tendencia clara en los resultados de Tg obtenidos en función del tiempo y de la humedad de almacenamiento. Es por ello que se analizaron los resultados teniendo en cuenta la aplicación final y su estabilidad estructural en servicio. Es importante que la Tg del material se encuentre en un valor lo suficientemente alejado de la temperatura ambiente, de lo contrario el material se encuentra en un estado metaestable y su estructura puede variar en función de la temperatura ambiente (Liu, Xie et al. 2009). No se encontraron diferencias apreciables entre la Tg del TPS3 y los nanocompuestos de dicha matriz polimérica, los valores de Tg se encuentran entre 27 y 45 °C. Se espera que las mezclas TPS3 y TPS3-3CBK muestren una mejor performance en servicio. Sin embargo, en el caso de MTPS3, el agregado de nanorefuerzos contribuyó a un aumento de la Tg, lo cual beneficia al material teniendo en cuenta la aplicación final. Cabe destacar que las nanopartículas rígidas inorgánicas pueden restringir el movimiento de las cadenas poliméricas, aumentando en consecuencia la Tg de las mezclas. Los nanocompuestos, en conclusión, le confieren a la matriz una mayor estabilidad estructural a temperatura ambiente (Almasi, Ghanbarzadeh et al. 2010).

### ***B) Estudio de la estabilidad térmica***

Uno de los objetivos de la adición de nanoarcillas a la matriz polimérica de almidón termoplástico, es mejorar su estabilidad térmica. En la **Tabla 5.3** se puede observar la temperatura de máxima velocidad de degradación térmica para las matrices y nanocompuestos en función del tiempo y la humedad de almacenamiento. Los valores de temperatura reportados corresponden a la etapa de degradación del almidón dentro de cada una de las formulaciones.



**Tabla 5.3** Temperatura de máxima velocidad de degradación térmica del almidón dentro de cada una de las formulaciones en función del tiempo y la humedad de almacenamiento.

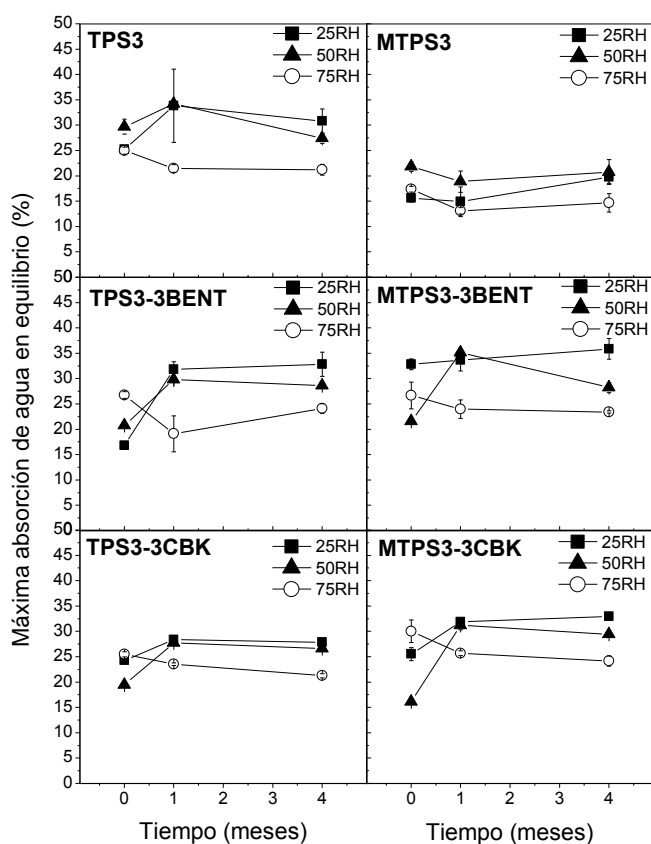
| Material           | Tiempo de almacenamiento | T <sub>max</sub> degradación [°C](25 %HR) | T <sub>max</sub> degradación [°C] (50 %HR) | T <sub>max</sub> degradación [°C] (75 %HR) |
|--------------------|--------------------------|---|--|--|
| <b>TPS3</b>        | 1 Semana                 | 319.2                                     | 322.0                                      | 323.7                                      |
|                    | 1 Mes                    | 318.3                                     | 320.6                                      | 311.5                                      |
|                    | 4 Meses                  | 317.6                                     | 320.8                                      | 318.3                                      |
| <b>TPS3-3BENT</b>  | 1 Semana                 | 321.6                                     | 321.5                                      | 321.3                                      |
|                    | 1 Mes                    | 320.4                                     | 320.5                                      | 318.2                                      |
|                    | 4 Meses                  | 311.0                                     | 313.4                                      | 314.0                                      |
| <b>TPS3-3CBK</b>   | 1 Semana                 | 318.8                                     | 315.9                                      | 318.1                                      |
|                    | 1 Mes                    | 317.7                                     | 319.2                                      | 319.9                                      |
|                    | 4 Meses                  | 325.5                                     | 317.5                                      | 313.1                                      |
| <b>MTPS3</b>       | 1 Semana                 | 321.7                                     | 319.3                                      | 321.6                                      |
|                    | 1 Mes                    | 318.2                                     | 319.3                                      | 320.5                                      |
|                    | 4 Meses                  | 317.1                                     | 317.0                                      | 316.2                                      |
| <b>MTPS3-3BENT</b> | 1 Semana                 | 320.4                                     | 319.5                                      | 322.6                                      |
|                    | 1 Mes                    | 318.4                                     | 320.6                                      | 317.5                                      |
|                    | 4 Meses                  | 319.7                                     | 315.8                                      | 312.3                                      |
| <b>MTPS3-3CBK</b>  | 1 Semana                 | 317.5                                     | 318.2                                      | 319.5                                      |
|                    | 1 Mes                    | 316.0                                     | 317.6                                      | 319.1                                      |
|                    | 4 Meses                  | 314.3                                     | 314.7                                      | 311.7                                      |

Como se explicó en capítulos anteriores, el almidón termoplástico presenta una descomposición en tres etapas. El primer paso corresponde a la evaporación de agua, el segundo a la descomposición del almidón y el glicerol y el tercero a la oxidación del almidón parcialmente degradado (Esmaeili, Pircheraghi et al. 2014). En la **Tabla 5.3** podemos comparar las temperaturas de máxima velocidad de degradación térmica del almidón. Se observa que los valores de todos los materiales en todas las condiciones de almacenamiento se encuentran en un rango de  $316 \pm 5$  °C, por lo tanto se podría considerar que la modificación química de la matriz, las condiciones de almacenamiento y la incorporación del nanorefuerzo no producen cambios significativos en la estabilidad térmica del almidón en el TPS3.

#### 5.4.2.4 Absorción de humedad

La sensibilidad a la humedad de los materiales de base almidón es un desafío clave para la sustitución de los polímeros convencionales, más precisamente, para aplicaciones de envases y embalajes. Esto hace que sea de gran interés evaluar las propiedades de absorción de humedad de los nanocompuestos. Se espera que los refuerzos dispersos en la matriz polimérica creen un camino tortuoso disminuyendo así la capacidad de absorber agua por parte de la matriz (Silvestre, Duraccio et al. 2011). Los resultados de absorción de humedad a 90 %HR obtenidos se muestran en la Fig.

5.16.



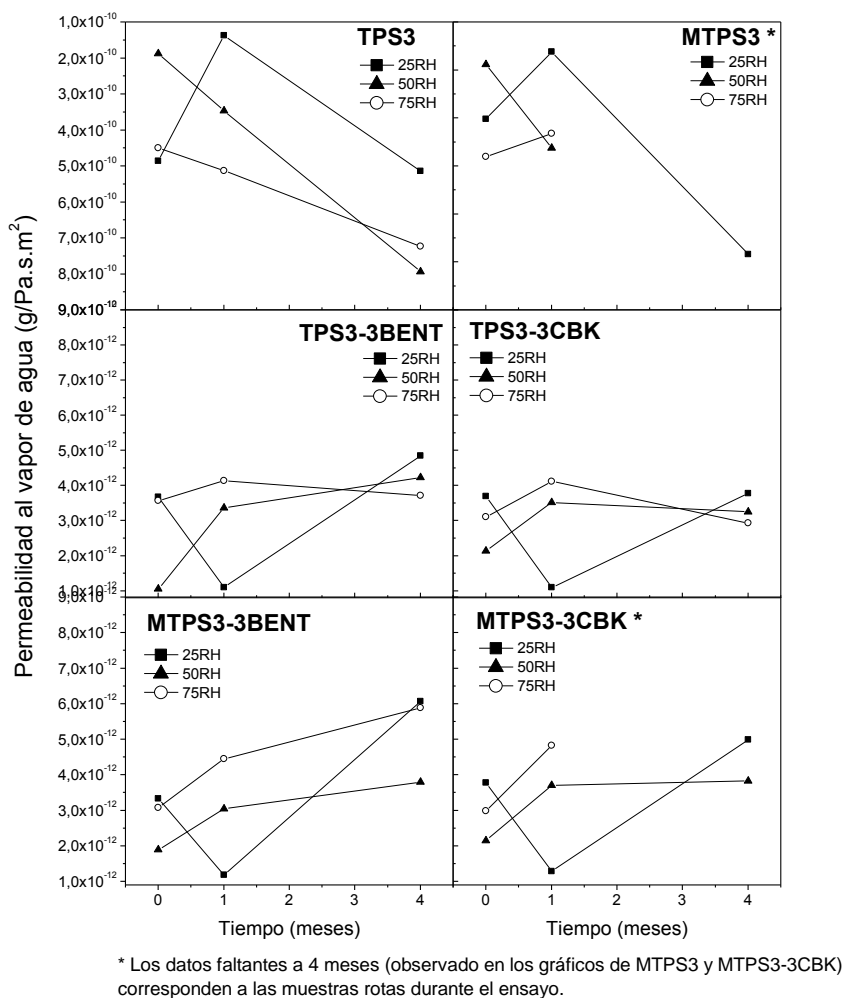
**Fig.5.16** Absorción de humedad en equilibrio en función del tiempo y la humedad de almacenamiento de las matrices y los nanocompuestos.

Las tendencias de absorción de humedad observadas fueron aleatorias, lo cual puede deberse a distintos factores que afectan al material en función del tiempo y la humedad de almacenamiento. En el caso de los nanocompuestos de matriz TPS3 no se registraron cambios

significativos en la absorción con respecto a la matriz sola. Sin embargo, se observa que los nanocompuestos de matriz MTPS3 absorben mayor cantidad de agua que la matriz. En el caso de MTPS3-3BENT podría atribuirse a los grupos polares de la arcilla que aportan mayor cantidad de OH para interactuar con el medio. La introducción de nanorefuerzos hidrofílicos como BENT favorece la absorción de agua (Huang, Yu et al. 2004). Se esperaba que la introducción de CBK reduzca la absorción, sin embargo no fue este el comportamiento y mostró la misma absorción que MTPS3-3BENT. Este hecho podría deberse a los cambios en la cristalinidad del MTPS3-3BENT durante la retrogradación. Las muestras almacenadas a 75 %HR presentan en todos los casos la menor absorción de humedad. Esto puede deberse a que la mayor cantidad de agua en el ambiente y, por lo tanto, de agua absorbida durante el almacenamiento acelera la retrogradación del material (Soest and Knooren 1997), con lo cual cristalizará en un porcentaje mayor que el resto. Este hecho puede ser el causante de que la estructura absorba menor cantidad de agua en equilibrio dado que la absorción se da por la parte amorfa del material.

#### ***5.4.2.5 Permeabilidad al vapor de agua***

Un parámetro importante de estudio teniendo en cuenta la aplicación final del material, es la permeabilidad al vapor de agua. Los resultados obtenidos en función del tiempo y la humedad de almacenamiento pueden observarse en la **Fig. 5.17**.



**Fig.5.17** Permeabilidad al vapor de agua en función del tiempo y la humedad de almacenamiento de las matrices y los nanocompuestos.

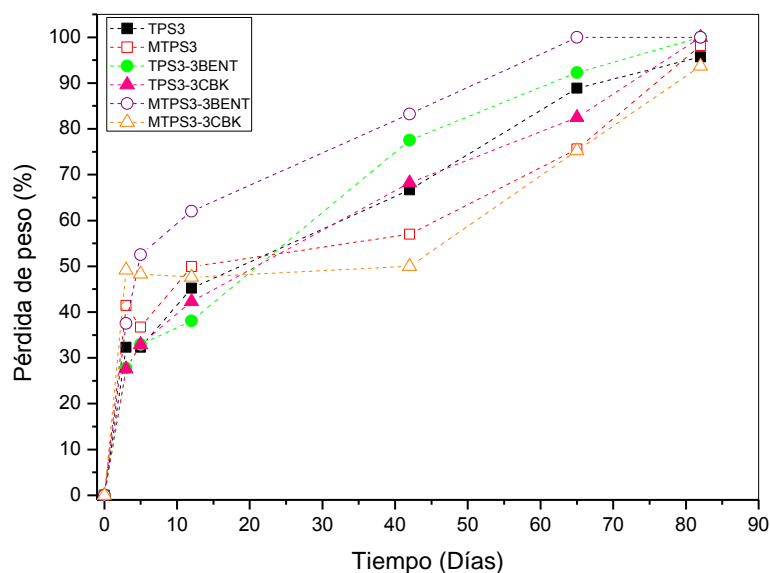
Las teorías más conocidas para explicar la mejora en las propiedades de barrera con el agregado de nanoarcillas a la matriz polimérica se basan en la teoría desarrollada por Nielsen y col. (M., H. et al. 1994), la cual se centra en un camino tortuoso alrededor de las láminas de arcilla, lo que obliga al permeante (agua o gas) a atravesar un camino más largo para difundir a través de la película. De acuerdo con la teoría, el aumento en la longitud de la trayectoria es una función de la alta relación de aspecto de la carga de arcilla, del porcentaje volumétrico de carga en el compuesto

y del grado de dispersión del refuerzo en la matriz polimérica. Para tomar en consideración varias desviaciones de la teoría con respecto a los resultados experimentales de Nielsen, Beall (GW. 2000, A, DG et al. 2010) propusieron un nuevo modelo centrado en la interfase polímero-arcilla y en la influencia de la arcilla sobre el volumen libre en la región alrededor de la lámina de arcilla como el factor gobernante, además del camino tortuoso.

Basándonos en las teorías formuladas y en resultados experimentales, es posible afirmar que el agregado de nanoarcillas produjo una notable mejora en las propiedades de barrera de las matrices. La permeabilidad de los nanocompuestos disminuyó en dos órdenes de magnitud con respecto a la permeabilidad de cada una de las matrices. No es posible observar una tendencia clara con respecto a la permeabilidad en función del tiempo y la humedad de almacenamiento.

## 5.5 Biodegradabilidad

Se evaluó el tiempo de biodegradación de los nanocompuestos enterrados en suelo en comparación con el tiempo de degradación de las matrices puras. Los resultados obtenidos pueden observarse en la **Fig. 5.18**.



**Fig.5.18** Pérdida de peso calculada mediante el ensayo de biodegradabilidad de las matrices y sus nanocompuestos.

Se puede observar en primer lugar, que en muy pocos días de ensayo todas las muestras pierden entre un 30-50% de su masa inicial. En general, la presencia de minerales arcillosos permite la aceleración del proceso de biodegradación, pero también depende de las composiciones poliméricas de base biológica. Se puede ver que el material TPS, es consumido rápidamente por la acción microbiana, lo cual acelera aún más la desintegración o fragmentación de las cadenas poliméricas, debilitando al material y aumentando consecuentemente su biodegradabilidad (Abreu, Oliveira et al. 2015). Por otro lado, es posible observar que todos los nanocompuestos, a excepción de MTPS3-3CBK, se degradaron a mayor velocidad que sus correspondientes matrices. El caso del sistema MTPS3-3CBK podría correlacionarse con la gran compatibilidad entre la matriz y el refuerzo, lo cual genera enlaces intermoleculares fuertes y que presentan mayor resistencia a la biodegradación. Por otro lado, la mayor velocidad de degradación la presenta el nanocompuesto MTPS3-3BENT; este resultado podría asociarse a la incompatibilidad entre la nanoarcilla, mayormente hidrofílica, y la matriz, que presenta una menor hidrofiliidad.

Por otro lado, es posible observar que TPS3 se degrada a mayor velocidad que MTPS3. Este hecho puede deberse a que MTPS3 es menos vulnerable al ataque hidrolítico debido a que posee una menor hidrofiliidad, con lo cual se necesita un tiempo mayor para degradarlo por completo (Sessini, Arrieta et al. 2016).

## 5.6 Conclusiones

En el presente capítulo se estudió la modificación de bentonita utilizando una sal cuaternaria de amonio. Esta arcilla fue utilizada para preparar nanocompuestos de matrices elegidas y optimizadas en capítulos anteriores (TPS3 y MTPS3). Se extrudaron cuatro nanocompuestos con 3 % en peso de arcilla, en los cuales se utilizó bentonita natural (BENT) y bentonita modificada (CBK). El porcentaje de arcilla añadido fue optimizado en trabajos anteriores del grupo. Se utilizó la técnica de disolución de nanocargas asistida por solvente, con el objetivo de obtener una mejor dispersión de la arcilla en el nanocompuesto.

En primer lugar se analizó la correcta modificación de la bentonita con CBK. Para ello se estudiaron los espectros de FTIR de ambas arcillas. Se encontró una disminución en la intensidad de los picos característicos de la bentonita debido a la intercalación de la sal cuaternaria en la superficie de las láminas de bentonita, transformándola en una superficie menos hidrofílica. Luego se utilizó la técnica de DRX con el objetivo de calcular el espaciado interlaminar de las arcillas utilizando la Ley de Bragg para dicho cálculo. Se encontró que la modificación de la bentonita con CBK aumentó el espaciado interlaminar de la misma en aproximadamente un 36 %, con respecto a la bentonita natural. Del análisis de la absorción de humedad fue posible observar que la arcilla modificada con CBK produce una reducción del 6.66% en la absorción de humedad de la bentonita. Por último se evaluó la estabilidad térmica de las arcilla utilizando la técnica de TGA, con el objetivo de asegurar que el modificador de la arcilla no se degradará durante el procesamiento de

nanocompuestos. Se encontró que la temperatura de comienzo de degradación del modificador es lo suficientemente superior como para asegurar que no se degradará en el procesamiento.

Una vez caracterizado el refuerzo, se realizó la caracterización de los nanocompuestos procesados en comparación con las matrices sin refuerzo y en función del tiempo y humedad de almacenamiento. Inicialmente se analizaron las propiedades morfológicas de los nanocompuestos por SEM y DRX. Utilizando la técnica de SEM pudo afirmarse que existe gelatinización completa, ya que es posible observar una fase continua en todos los nanocompuestos. Se analizó la estabilidad estructural y la retrogradación de los nanocompuestos por DRX. Se encontró que el agregado de nanoarcillas no altera la estructura cristalina del TPS3 y MTPS3. Por otro lado se puede afirmar que la humedad de almacenamiento no es un factor influyente en el tipo de cristalinidad que se presenta en las matrices. Fue posible calcular el cambio del espaciado interlaminar de los nanorefuerzos en las matrices. La arcilla BENT presentó un aumento del espaciado interlaminar de hasta el 50%, lo cual se atribuye a su compatibilidad con las matrices hidrofílicas utilizadas. Por otro lado BENT-CBK no presentó aumentos apreciables en su espaciado interlaminar, hecho que se atribuye a su carácter menos hidrofílico lo cual lo hace menos compatible con la matriz TPS3. BENT-CBK presentó mayor compatibilidad con la matriz MTPS3, tal como se planteó en las hipótesis previas. En cuanto al tiempo de almacenamiento, se observa una disminución del espaciado interlaminar luego de un mes de almacenamiento y un aumento del mismo a los 4 meses de almacenamiento, cambios que se atribuyen a la retrogradación del material durante el almacenamiento.

Se evaluaron las propiedades mecánicas de los nanocompuestos en comparación con las matrices. Se encontró que el nanorefuerzo produce un efecto de refuerzo aumentando la rigidez de los materiales y la tensión máxima de los mismos. En función de la humedad de almacenamiento se encontró que las muestras almacenadas a 25%HR y 50%HR poseen una mayor rigidez en función del tiempo. Muestras como MTPS3-3BENT y MTPS3-3CBK muestran aumentos de módulo de hasta el 700 %, y muestras como TPS3-3BENT y TPS3-3CBK presentan aumentos de hasta el 400 % en la tensión máxima. Por otro lado estas mismas muestras presentan disminuciones de



elongación a la rotura de hasta el 400 % en función del tiempo. Las muestras almacenadas al 75%HR presentan los menores valores de todas las propiedades analizadas, causado por el exceso de agua presente en las estructuras lo cual debilita los enlaces químicos del material. La elongación a la rotura se mantuvo constante en función del tiempo para las muestras almacenadas a 75 %HR. Los cambios en función del tiempo siguen las mismas tendencias que los materiales estudiados en el capítulo III.

En cuanto a las propiedades térmicas no es posible observar una tendencia clara de los valores de  $T_g$  de las matrices y nanocompuestos en función del tiempo y humedad de almacenamiento. Desde el punto de vista de la aplicación final de material, es posible observar que todos los nanocompuestos poseen un  $T_g$  lo suficientemente alta como para no presentar cambios estructurales importantes a temperatura ambiente. En el caso de MTPS3, el agregado de nanorefuerzos contribuyó a un aumento de la  $T_g$  del material, hecho que mejorará la estabilidad estructural del material en servicio. Se evaluó la estabilidad térmica de los nanocompuestos mediante TGA. No es posible observar una tendencia clara de la estabilidad térmica con respecto a la humedad de almacenamiento. MTPS3 y sus nanocompuestos presentan una tendencia a disminuir su estabilidad térmica en función del tiempo de almacenamiento posiblemente debido a un fenómeno de degradación de la matriz durante el almacenamiento.

La absorción de humedad presentó resultados similares a los resultados obtenidos en el capítulo III, y se puede concluir que las nanoarcillas no contribuyeron con la disminución en la absorción de humedad de la matriz. Las muestras almacenadas a 75 %HR presentan en todos los casos la menor absorción de humedad, hecho que puede atribuirse a que la mayor cantidad de agua en el ambiente y por lo tanto de agua absorbida durante el almacenamiento que acelera el fenómeno de retrogradación del material. Sin embargo, en cuanto a la permeabilidad al vapor de agua, se encontró que las nanoarcillas generan un camino tortuoso en el material, disminuyendo dos órdenes de magnitud la permeabilidad con respecto a la matriz.

Se realizó el ensayo de biodegradabilidad de las matrices y sus nanocompuestos. Se encontró que la arcilla en la mayoría de los compuestos no confiere estabilidad frente a la biodegradación. De hecho, la presencia de nanoarcillas produce la aceleración del proceso de biodegradación. Todas las muestras se degradan entre un 30-50% en pocos días del comienzo del ensayo. MTPS3-3CBK es el nanocompuesto que menor velocidad de degradación presentó, esto puede deberse a una mejor interacción entre la matriz y la arcilla, lo que le confiere una mayor estabilidad. Por otro lado, MTPS3 se degrada a menor velocidad que TPS3, posiblemente debido a su menor hidrofilicidad, lo cual lo hace menos vulnerable al ataque hidrolítico.

Es posible concluir que el material que presentó las mejores propiedades en general es MTPS3-3CBK. Si tenemos en cuenta la aplicación final, las propiedades mecánicas son el principal factor de selección. Por otro lado, en cuanto a viabilidad de producción, quizás sea el más costoso e inseguro, debido a que la producción de MTPS3 requiere la utilización de acetona en grandes cantidades. Es necesario realizar un análisis de selección de materiales con el objetivo de evaluar todos los aspectos mencionados.



## **Capítulo VI:** Aplicación, procesabilidad y selección de materiales

## 6.1 Introducción

### 6.1.1 Reología y procesabilidad del almidón

En los últimos años creció el interés por utilizar almidón como material para el reemplazo de polímeros convencionales "*comodities*". Los factores principales que impulsan este interés son la inherente biodegradabilidad del almidón, el potencial del almidón como materia prima de bajo costo, el hecho de que el almidón es un recurso renovable, que puede reemplazar materias primas petroquímicas no renovables, y por último la existencia de innumerables fuentes botánicas de almidón en el mundo (R. and S. 2009, Schmitt, Guidez et al. 2015).

La reología generalmente implica el estudio de la deformación y el flujo de materia. Los polímeros son materiales reológicamente complejos ya que exhiben ambas propiedades, viscosas y elásticas (viscoelásticos), bajo condiciones variadas de tensión, deformación y temperatura (RM, D et al. 2010). Un fluido no newtoniano es aquel cuya curva de flujo (esfuerzo cortante vs velocidad de corte) no es lineal o no pasa por el origen, es decir, donde la viscosidad aparente (el esfuerzo cortante dividido por la velocidad de corte) no es constante a una temperatura y presión dadas, pero depende de las condiciones del flujo, como la geometría del flujo, la velocidad de corte, etc. y, a veces, incluso del historial cinemático del elemento de fluido considerado (Chhabra and Richardson 2008).

El tipo de fluido de comportamiento no-newtoniano independiente del tiempo observado más común es el fluido pseudoplástico o "*shear thinning*", caracterizado por poseer una viscosidad aparente que disminuye al aumentar la velocidad de corte. El comportamiento no-Newtoniano, pseudoplástico, es representado de una simple manera por la Ley de la Potencia:

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Ec. 6.1}$$

Donde  $k$  es el índice de consistencia y  $n$  es el índice de ley de la potencia.

El índice  $n$  de Ley de la Potencia es un indicador de la sensibilidad del material a la velocidad de deformación o también puede describirse como un grado de comportamiento no-Newtoniano. Para fluidos Newtonianos  $n=1$ , y para fluidos pseudoplásticos  $n<1$ , los valores más pequeños indican mayor sensibilidad a los esfuerzos de corte (Harper 1999). Aunque el modelo de ley de la potencia ofrece la representación más simple del comportamiento pseudoplástico, presenta una serie de limitaciones que deben ser tenidas en cuenta. En general, se aplica sólo a un rango limitado de velocidades de corte y, por lo tanto, los valores de  $n$  y  $k$  dependerán del rango de velocidades de corte considerado. Además, no predice las viscosidades a velocidades de corte cero e infinito. A pesar de estas limitaciones, este es quizás el modelo más utilizado en la literatura para aplicaciones de ingeniería de procesos (Malviya, Srivastava et al. 2010). Las técnicas de procesamiento más comúnmente empleadas en la industria para obtener productos plásticos de consumo masivo incluyen: moldeo por inyección, moldeo por compresión, soplado, termoformado, extrusión y calandrado. En todos estos procesos, el polímero fundido es sometido a flujo por presión y en algunos casos combinados por presión y arrastre bajo un amplio rango de velocidades de corte (Tadmor and Gogos 2006).

Los rangos aproximados de velocidades de corte generadas y las viscosidades en los diferentes tipos de procesamiento se resumen en la **Tabla 6.1** (Hemphill and Weaver 2007, RM, D et al. 2010, 2013).

**Tabla 6.1** Rangos de velocidad de corte y viscosidad implicados en las diferentes técnicas de procesamiento.

| Procesamiento                | Velocidad de corte<br>( $s^{-1}$ ) | Viscosidad<br>(Pa.s) |
|------------------------------|------------------------------------|----------------------|
| <b>Moldeo por compresión</b> | 0.1-1                              | 1000-3000            |
| <b>Prensado</b>              | 1-10                               | 8000-10000           |
| <b>Extrusión de perfiles</b> | 10-100                             | 800-1300             |
| <b>Extrusión</b>             | 10-1000                            | 4000-8000            |
| <b>Termoformado</b>          | 10-1000                            | 100-3000             |
| <b>Inyección</b>             | 100-10000                          | 300-700              |

El conocimiento de la curva de flujo completa, la cual es una representación de la variación de la viscosidad de la masa fundida en el rango industrialmente relevante de la tasa de

velocidad de deformación y la temperatura es, por lo tanto, esencial en el diseño de equipos de procesamiento de polímeros, optimización de procesos y solución de problemas.

El equipo de caracterización comúnmente utilizado en la industria para medir parámetros de flujo de polímeros fundidos es el “*Melt Flow Index*” (MFI). Este método es empírico y provee una medida simple y aproximada de la fluidez del material en condiciones estandarizadas. El MFI representa la cantidad de material que fluye a través de un capilar bajo un conjunto de condiciones estandarizadas (temperatura, presión y tiempo) (Dealy and Larson 2006). Esta técnica es ampliamente utilizada en la industria como parámetro de control de calidad de materia prima. Su principal limitación es que en caso de calcular la viscosidad con este método, la misma sería obtenida para un solo valor de velocidad de deformación y con errores significativos ya que no son aplicadas las correcciones de Bagley y Rabinowitch, las cuales son imprescindibles para el cálculo de viscosidades de polímeros por reometría capilar (Dealy and Larson 2006).

El estudio reológico de polímeros es importante debido a que las propiedades reológicas pueden afectar aspectos tales como: estructura morfológica obtenida durante el procesamiento, aspectos superficiales (condiciones de procesamiento impropias pueden generar defectos estructurales de la pieza final), anisotropía de las propiedades del material y las propiedades de la pieza final (Shenoy and Saini 1984).

Obtener productos finales basados en almidón depende altamente de su reología y es uno de los principales desafíos a superar. Si bien se han estudiado ampliamente las propiedades fisicoquímicas y reológicas del almidón para su aplicación en alimentos (Baird and Labropoulos 1982, Gomez and Aguilera 1983, Gomez and Aguilera 1984, Fletcher, McMaster et al. 1985, Lai and Kokini 1991), pocos autores han estudiado las mezclas de almidón para su aplicación en ciencia de polímeros. Además, se han encontrado considerables variaciones en los resultados, reflejando el efecto que ejerce la fuente de la cual se extrae el almidón, el grado de gelatinización y las posibles modificaciones químicas (Baird and Labropoulos 1982, Gomez and Aguilera 1983, Villar, Thomas et al. 1995, Chiou, Yee et al. 2005).

La técnica comúnmente utilizada para estudiar las propiedades reológicas del almidón es la reometría capilar (Aichholzer and Fritz 1998). Para la mayoría de las formulaciones de almidón termoplástico estudiadas por esta técnica, la dependencia de la viscosidad en función de la velocidad de corte evaluada en la pared del capilar es lineal en gráficos doble logarítmicos, indicando que la Ley de la Potencia puede describir con alta precisión dicho comportamiento reológico. El comportamiento tipo Ley de la Potencia se atribuye principalmente a la reducción gradual de los enlaces intermoleculares de almidón (Willett, Jasberg et al. 1995). La viscosidad normalmente disminuye con el incremento del contenido de plastificante, y también muestra una disminución con la temperatura a valores constantes de plastificante. Además, los almidones con alto contenido de amilosa presentan mayores valores de viscosidad (Rodríguez-Gonzalez, Ramsay et al. 2004).

### **6.1.2 Técnicas de Procesamiento**

Las técnicas que se han utilizado para procesar materiales a base de almidón, como extrusión, moldeo por inyección, soplado y termoformado son similares a las utilizadas en el procesamiento de polímeros convencionales provenientes del petróleo (Harper 1999). El procesamiento de almidón, sin embargo, es más complicado y difícil de controlar, debido a las propiedades de procesamiento insatisfactorias como resultado de sus transiciones de fase únicas, alta viscosidad, evaporación de agua, rápida retrogradación, entre otras. Sin embargo, con el adecuado desarrollo de la formulación y las condiciones de procesamiento adecuadas, muchos de estos desafíos pueden ser superados (Harper 1999, Tadmor and Gogos 2006).

#### **6.1.2.1 Extrusión**

La extrusión es la técnica más utilizada para el procesamiento de polímeros a base de almidón, y sus ventajas incluyen: la capacidad de procesar polímeros de alta viscosidad en ausencia de disolventes, flexibilidad operativa debido a la amplia gama de parámetros y

condiciones de procesamiento (0-500 atm y 70-500 °C) y el control tanto del tiempo de residencia (distribución) como del grado de mezclado. Otras técnicas de procesamiento como la inyección, calandrado y el soplado se combinan con la extrusión (Nafchi, Moradpour et al. 2013).

La extrusión de almidón se ha utilizado en el procesamiento de alimentos durante muchas décadas, sin embargo en los últimos 20 años ha ganado una atención creciente, en parte debido al interés en TPS biodegradable, y en parte debido a desarrollos tecnológicos recientes extensos, particularmente en el área de extrusión de doble tornillo (R. 2001, S, MK et al. 2005). Sin embargo, la extrusión de almidón presenta algunos desafíos específicos, que incluyen:

- Las diversas reacciones físicas y químicas (tanto favorables como desfavorables) que pueden ocurrir durante el procesamiento.
- El comportamiento reológico de TPS, especialmente cuando se mezcla con otros polímeros y aditivos, es mucho más complejo que los polímeros convencionales.
- La viscosidad de TPS es mucho más alta en condiciones de extrusión regulares, y el aumento de la temperatura de procesamiento no reduce la viscosidad en muchos casos, e implica la degradación del material.
- La evaporación del agua contenida en los materiales a base de almidón puede producir formación de burbujas y defectos indeseados en las piezas finales.

#### **6.1.2.2 Calandrado**

El calandrado es un método de procesamiento utilizado para producir láminas o películas de polímeros termoplásticos. Es particularmente adecuado para materiales con altas viscosidades, difíciles de moldear por otros métodos (Harper 1999), por lo tanto, TPS es un material que tiene potencial para ser procesado por esta vía. Puede realizarse el procesamiento en un solo paso, colocando la calandra en el cabezal de salida de la extrusora, o en dos pasos. Generalmente, es conveniente unificar procesos para prevenir la degradación del TPS durante el procesamiento, debido a sucesivas exposiciones a condiciones de temperatura y corte.



El principal parámetro para obtener películas con buenas propiedades mecánicas, es la correcta orientación de las cadenas poliméricas en dirección del flujo. Yu and Christine (YU and CHRISTIE 2005) investigaron el efecto de una correcta orientación de películas de TPS, ensayándolas en tracción en direcciones paralela y transversal y encontraron aumentos en el módulo y la tensión máxima, pero una disminución en la elongación a la rotura. En particular, pudieron ver que la elongación a la rotura disminuye en la dirección transversal al flujo.

#### ***6.1.2.3 Moldeo por Inyección***

El procesamiento por inyección consiste en el llenado a altas presiones de un molde con polímero fundido. La viscosidad del fundido es una propiedad clave en este caso porque tiene un gran efecto en la presión de inyección, la fuerza de cierre del molde y la capacidad de "copiado" de la forma del molde que tendrá el polímero. Las mayores velocidades de corte, así como también menores viscosidades, se dan en las zonas más angostas del molde y en los canales de inyección. Pueden inyectarse resinas de viscosidades moderadamente altas, siempre y cuando el molde sea poco intrincado, con pocas esquinas y canales de inyección amplios (J-P, B. et al. 2000, RFT. 2003).

Las propiedades de alta viscosidad y bajo flujo de los materiales basados en almidón presentan dificultades durante el moldeo por inyección. Por ejemplo, dado que casi todas las formulaciones de materiales basados en almidón pueden contener agua como plastificante, que se evaporará durante el calentamiento, es imposible evitar niveles elevados de porosidad (L., R. et al. 1998).

#### ***6.1.2.4 Soplado***

El soplado es un método comúnmente utilizado para producir películas plásticas autoportantes. Un tubo hueco se extrude y luego se expande aumentando la presión dentro del mismo. La viscosidad extensional de la masa fundida es de gran importancia para el resultado

final. La escasa viscosidad extensional se ha identificado como una de las limitaciones potenciales cuando se extruda almidón termoplástico (Thunwall, Boldizar et al. 2006). La viscosidad extensional se define aquí como la capacidad de la masa fundida para deformarse sin ruptura. Una alta viscosidad extensional permitiría producir películas más delgadas y también conducir a mayores tasas de producción. En un estudio reciente se identificaron los factores que influyen en la viscosidad extensional del almidón termoplástico indicando también algunas formas de mejorarlo (Thunwall, Boldizar et al. 2006). Se pudo concluir que un alto contenido de plastificante y un sistema de material basado en almidón químicamente modificado son condiciones favorables para el soplado de películas de TPS.

#### **6.1.2.5 Termoformado**

El termoformado consiste en aplicar una diferencia de presión determinada a una placa de polímero termoplástico de modo tal que tome la forma de un molde. Este proceso requiere una viscosidad de trabajo suficientemente baja para permitir copiar correctamente la forma del molde a la menor presión posible. Sin embargo, la viscosidad debe ser suficientemente alta como para que permita un espesor razonablemente parejo y el fluido no se acumule en el fondo del molde (Avérous, Fringant et al. 2001).

## **6.2 Objetivos**

El objetivo principal del presente capítulo es evaluar la procesabilidad de los materiales caracterizados en los capítulos anteriores para la conformación de piezas para aplicaciones en envases y embalajes. Como objetivos particulares se plantea:

- Analizar las propiedades reológicas de los materiales.
- Relacionar las propiedades reológicas con la procesabilidad del material.
- Calcular un índice de performance de cada uno de los materiales para la aplicación que se plantea.

## 6.3 Materiales y Métodos

### 6.3.1 Materiales

Los materiales estudiados en este capítulo son las mezclas preparadas en el capítulo V, es decir, las matrices TPS3 y MTPS3, y los cuatro nanocompuestos (TPS3-3BENT, TPS3-3CBK, MTPS3-3BENT y MTPS3-3CBK).

### 6.3.2 Caracterización

Se realizaron ensayos reológicos en reómetro capilar para todas las mezclas en función de la humedad de almacenamiento (25, 50 y 75 %HR) luego de 1 semana luego de la extrusión. Luego se realizó la selección de materiales para diferentes tipos de procesamiento a partir de las propiedades reológicas y del cálculo de un índice de performance en función de las propiedades de cada material calculadas en el Capítulo V.

## 6.4 Resultados y Discusión

### 6.4.1 Reometría capilar

La viscosidad en fundido de las matrices TPS3 y MTPS, y los nanocompuestos caracterizados en el Capítulo V, en un rango de velocidades de corte de 100 a 2000  $\text{s}^{-1}$  a 130°C fue obtenida en función de la humedad de almacenamiento. Los datos obtenidos pueden observarse en las **Tablas 6.2, 6.3 y 6.4**. Además se calcularon los parámetros  $n$  y  $k$  de la Ley de la Potencia.

**Tabla 6.2** Viscosidad en función de la velocidad de corte obtenido por reometría capilar y parámetros de la Ley de la Potencia para muestras almacenadas a 25%HR durante 1 semana.

| Vel. de Corte<br>(s <sup>-1</sup> ) | TPS3             |     |                             | MTPS3            |     |                             | TPS3-3BENT       |     |                             | TPS3-3CBK        |     |                             | MTPS3-3BENT      |     |                             | MTPS3-3CBK       |     |                             |
|-------------------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|
|                                     | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) |
| 100                                 | 972              | 0.4 | 15405                       | 778              | 0.3 | 19542                       | 1262             | 0.3 | 31700                       | 1658             | 0.4 | 26278                       | 1114             | 0.3 | 26723                       | 1069             | 0.5 | 10690                       |
| 500                                 | 345              | 0.3 | 26736                       | 266              | 0.3 | 20614                       | 462              | 0.4 | 19232                       | 619              | 0.4 | 25768                       | 377              | 0.3 | 29216                       | 438              | 0.4 | 18233                       |
| 1000                                | 220              | 0.3 | 27696                       | 163              | 0.4 | 10285                       | 298              | 0.4 | 18802                       | 406              | 0.3 | 51112                       | 225              | 0.3 | 28326                       | 291              | 0.4 | 18361                       |
| 5000                                | 146              | 0.3 | 56706                       | 108              | 0.4 | 17898                       | 201              | 0.4 | 33310                       | 262              | 0.3 | 101761                      | 138              | 0.3 | 53599                       | 187              | 0.3 | 72631                       |

**Tabla 6.3** Viscosidad en función de la velocidad de corte obtenido por reometría capilar y parámetros de la Ley de la Potencia para muestras almacenadas a 50%HR durante 1 semana.

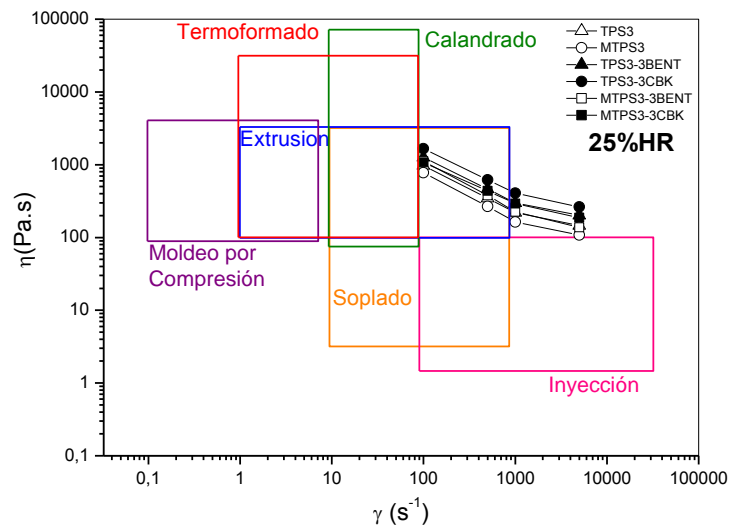
| Vel. de Corte<br>(s <sup>-1</sup> ) | TPS3             |     |                             | MTPS3            |     |                             | TPS3-3BENT       |     |                             | TPS3-3CBK        |     |                             | MTPS3-3BENT      |     |                             | MTPS3-3CBK       |     |                             |
|-------------------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|
|                                     | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) |
| 100                                 | 1018             | 0.4 | 16134                       | 515              | 0.4 | 8162                        | 1095             | 0.3 | 27505                       | 1114             | 0.5 | 11140                       | 786              | 0.5 | 7860                        | 664              | 0.4 | 10524                       |
| 500                                 | 403              | 0.4 | 16776                       | 192              | 0.4 | 7993                        | 392              | 0.4 | 16318                       | 443              | 0.4 | 18441                       | 317              | 0.4 | 13196                       | 255              | 0.4 | 10615                       |
| 1000                                | 265              | 0.4 | 16720                       | 130              | 0.5 | 4111                        | 281              | 0.5 | 8886                        | 303              | 0.4 | 19118                       | 197              | 0.4 | 12430                       | 151              | 0.4 | 9527                        |
| 5000                                | 191              | 0.4 | 31653                       | 90               | 0.5 | 6364                        | 185              | 0.5 | 13081                       | 202              | 0.3 | 78457                       | 132              | 0.3 | 51269                       | 102              | 0.3 | 39617                       |

**Tabla 6.4** Viscosidad en función de la velocidad de corte obtenido por reometría capilar y parámetros de Ley de la Potencia para muestras almacenadas a 75%HR durante 1 semana.

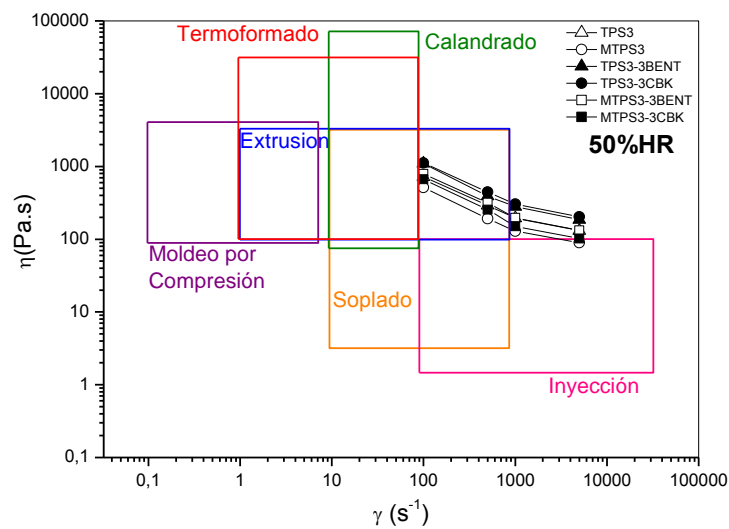
| Vel. de Corte<br>(s <sup>-1</sup> ) | TPS3             |     |                             | MTPS3            |     |                             | TPS3-3BENT       |     |                             | TPS3-3CBK        |     |                             | MTPS3-3BENT      |     |                             | MTPS3-3CBK       |     |                             |
|-------------------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|------------------|-----|-----------------------------|
|                                     | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) | $\eta$<br>(Pa.s) | n   | k<br>(Pa.seg <sup>n</sup> ) |
| 100                                 | 722              | 0.4 | 12235                       | 367              | 0.3 | 9219                        | 798              | 0.4 | 12647                       | 953              | 0.3 | 23938                       | 844              | 0.3 | 21200                       | 664              | 0.4 | 10524                       |
| 500                                 | 291              | 0.4 | 12114                       | 126              | 0.4 | 5245                        | 297              | 0.4 | 12363                       | 331              | 0.4 | 13779                       | 305              | 0.4 | 12696                       | 255              | 0.4 | 10615                       |
| 1000                                | 195              | 0.4 | 12304                       | 83               | 0.4 | 5237                        | 202              | 0.4 | 12745                       | 229              | 0.4 | 14449                       | 183              | 0.4 | 11547                       | 151              | 0.4 | 9527                        |
| 5000                                | 132              | 0.4 | 21875                       | 55               | 0.5 | 3889                        | 137              | 0.5 | 9687                        | 155              | 0.5 | 10960                       | 124              | 0.4 | 20550                       | 102              | 0.3 | 39617                       |

Los parámetros de ley de la potencia fueron calculados a partir de los valores de viscosidad y velocidad de corte evaluados en la pared del capilar y corregidos según las técnicas de Bagley y Rabinowitch, respectivamente. Los resultados que se expresan en las **Tablas 6.2, 6.3 y 6.4** indican que los menores valores de viscosidad los presenta el MTPS3. Además en función de la humedad relativa a la cual se almacenaron los distintos materiales se observa que las mayores viscosidades se alcanzan cuando la humedad relativa es 50 %HR. Este hecho se puede atribuir a que los materiales almacenados a 50 %HR sufren retrogradación con mayor velocidad que los almacenados a 25 %HR y 75 %HR, lo cual fue probado en capítulos anteriores por la técnica de DRX. Los menores valores de  $n$  indican que la viscosidad es menos dependiente de la velocidad de corte y también que los polímeros presentan menor densidad de puntos de entrecruzamientos con lo cual se orientan con el flujo con mayor facilidad y poseen un carácter más pseudoplástico que las demás muestras. Como es de esperarse, la adición de nanoarcillas produjo un aumento en la viscosidad de las matrices.

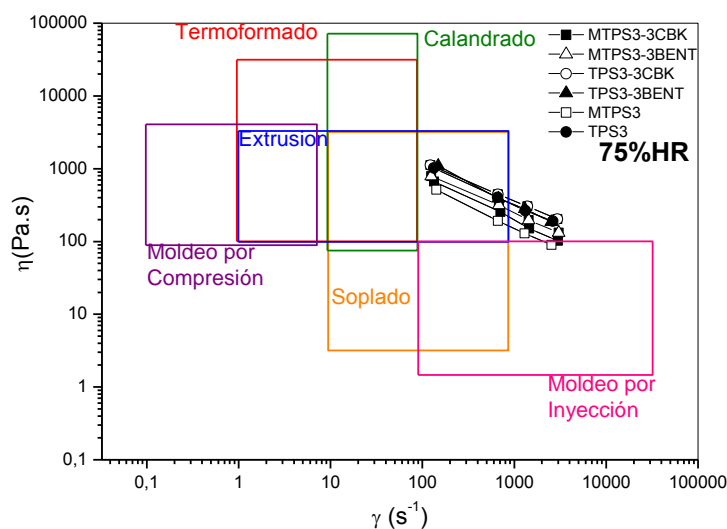
Con el objetivo de analizar la procesabilidad de estos materiales, se graficó en escalas log-log la viscosidad en función de la velocidad de corte donde también se muestran delimitados los rangos de viscosidad y velocidad de deformación típicos para las diferentes técnicas de procesamiento. Se realizó un gráfico para cada humedad relativa de almacenamiento, los cuales pueden observarse en las **Fig. 6.1, 6.2 y 6.3**.



**Fig. 6.1** Intervalos de velocidades de corte en función de la viscosidad alcanzados por diferentes técnicas de procesamiento. Velocidad de corte vs viscosidad de los materiales almacenados a 25%HR.



**Fig. 6.2** Intervalos de velocidades de corte en función de la viscosidad alcanzados por diferentes técnicas de procesamiento. Velocidad de corte vs viscosidad de los materiales almacenados a 50%HR.



**Fig. 6.3** Intervalos de velocidades de corte en función de la viscosidad alcanzados por diferentes técnicas de procesamiento. Velocidad de corte vs viscosidad de los materiales almacenados a 75%HR.

A partir de las figuras anteriores puede inferirse que, en el rango de velocidades de corte analizado ( $100\text{--}2000\text{ s}^{-1}$ ), las muestras almacenadas a todas las humedades estudiadas podrían utilizarse para ser tanto sopladas como extrudadas a una temperatura de  $130^{\circ}\text{C}$ . No fue posible realizar el ensayo a menores velocidades de corte, con lo cual no se puede estimar si estos materiales podrían ser procesados por calandrado y termoformado. Se intentó realizar ensayos en reómetro de plato-plato, pero el material la viscosidad del material a la temperatura de ensayo no permitió la rotación del plato, con lo cual no fue posible realizar el ensayo. Es posible que con los valores de  $n$  obtenidos y a mayores velocidades de corte, el material pueda ser procesado también por moldeo por inyección.

#### 6.4.2 Método de Factores Ponderados

La selección del mejor material para la aplicación propuesta, envases y embalajes, se realizó utilizando el método de factores ponderados. Utilizando este criterio, es posible realizar una

evaluación de las propiedades (a las cuales se le otorga una importancia relativa) y permite evaluar materiales utilizando un valor numérico, el cual se conoce como índice de performance (IP). El enfoque tradicional es el de asignar factores de ponderación a cada restricción y objetivo y usarlos para realizar la elección. Posee la ventaja de que si se tiene claro el objetivo es sencillo evaluar los pesos relativos de cada propiedad, pero la desventaja es que el método se basa en el juicio personal (Ashby 2005).

El primer paso es normalizar las propiedades ordenándolas de mayor a menor en caso que la propiedad se quiera maximizar, o al revés si se quiere minimizar la propiedad, expresándolas de manera adimensional. Para realizar el escalado de las propiedades, se le asignó el valor 100 al material que posee el mayor o menor valor de propiedad, dependiendo de si se busca maximizarla o minimizarla, y los demás se escalan utilizando ese como referencia. Los factores de peso buscan cuantificar el juicio. El método funciona de la siguiente manera. Las propiedades o índices clave se identifican y sus valores  $M_i$  se tabulan para candidatos prometedores. Dado que sus valores absolutos pueden diferir ampliamente y depender de las unidades en las que se miden, cada uno se escala primero dividiéndolo por el índice más grande de su grupo, ( $M_i$ ) máximo, de modo que el más grande, después del escalamiento, tenga el valor 1. Cada uno se multiplica por un factor de peso,  $w_i$ , con un valor entre 0 y 1, expresando su importancia relativa para el rendimiento del componente. Esto da un índice ponderado  $W_i$ :

$$W_i = w_i \cdot \frac{M_i}{M_{i_{max}}} = w_i \cdot \beta_i \quad \text{Ec.6.2}$$

Para las propiedades que se deben minimizar, la escala usa el valor mínimo ( $M_{i_{min}}$ ), expresado de la siguiente forma:

$$W_i = w_i \cdot \frac{M_{i_{min}}}{M_i} = w_i \cdot \beta_i \quad \text{Ec. 6.3}$$

Los factores de peso  $w_i$  se eligen de manera que sumen hasta 1, es decir:  $w_i < 1$  y  $\sum w_i = 1$ . Existen numerosos esquemas para asignar sus valores; todos requieren, en diversos grados, el uso



del juicio. La propiedad más importante recibe la mayor  $w$ , la segunda más importante, la segunda más grande y así sucesivamente. Los  $W_i$  se calculan a partir de las **Ec. 6.2** y **Ec. 6.3** y se suman. La mejor opción es el material con el mayor valor de la suma:

$$W = \sum_i W_i \quad \text{Ec. 6.4}$$

Este procedimiento se realizó para cada propiedad caracterizada para cada uno de los materiales almacenados a 50 %HR durante 1 semana. La **Tabla 6.5** muestra el cálculo de los factores de peso  $w_i$ :

**Tabla 6.5** Factores de peso de las diferentes propiedades ponderadas para cada material en estudio.

| Propiedad             | Estabilidad térmica | M (%) | WVP | $\sigma_{\max}$ | $\varepsilon_r$ | E | Tg | Suma | $w_i$ |
|-----------------------|---------------------|-------|-----|-----------------|-----------------|---|----|------|-------|
| Estabilidad térmica   | -                   | 0     | 0   | 0               | 0               | 0 | 1  | 1    | 0.03  |
| M (%)                 | 0                   | -     | 1   | 1               | 1               | 1 | 1  | 5    | 0.17  |
| WVP                   | 0                   | 1     | -   | 1               | 1               | 1 | 1  | 5    | 0.17  |
| $\sigma_{\max}$ (MPa) | 0                   | 1     | 1   | -               | 0               | 1 | 1  | 4    | 0.14  |
| $\varepsilon_r$ (%)   | 0                   | 1     | 0   | 0               | -               | 0 | 1  | 2    | 0.07  |
| E (MPa)               | 0                   | 1     | 1   | 1               |                 | - | 1  | 6    | 0.21  |
| Tg (°C)               | 0                   | 1     | 1   | 1               | 1               | 1 | -  | 6    | 0.21  |

**Tabla 6.6** Propiedades adimensionales de cada uno de los materiales en estudio.

| Formulación           | TPS3         |           | MTPS3        |           | TPS3-3BENT   |           | TPS3-3CBK    |           | MTPS3-3BENT  |           | MTPS3-3CBK   |           |
|-----------------------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| Propiedad             | Valor        | $\beta_i$ | Valor        | $\beta_i$ | Valor        | $\beta_i$ | Valor        | $\beta_i$ | Valor        | $\beta_i$ | Valor        | $\beta_i$ |
| Estabilidad térmica   | 321.0        | 99        | 319.1        | 99        | 321.6        | 100       | 315.3        | 98        | 320.0        | 99        | 318.2        | 98        |
| M (%)                 | 29.7         | 54        | 21.9         | 74        | 20.8         | 78        | 19.5         | 83        | 21.6         | 74        | 16.2         | 100       |
| WVP                   | $1.9E^{-10}$ | 8         | $1.8E^{-10}$ | 8         | $1.1E^{-12}$ | 50        | $2.1E^{-12}$ | 95        | $1.9E^{-12}$ | 86        | $2.2E^{-12}$ | 100       |
| $\sigma_{\max}$ (MPa) | 0.84         | 82        | 1.01         | 99        | 0.91         | 89        | 1.02         | 100       | 0.76         | 75        | 0.56         | 55        |
| $\varepsilon_r$ (°C)  | 85.95        | 60        | 14.95        | 10        | 143.93       | 100       | 111.08       | 77        | 78.59        | 55        | 55.61        | 39        |
| E (MPa)               | 2.6          | 13        | 19.5         | 100       | 2.0          | 10        | 2.4          | 12        | 10.4         | 53        | 2.9          | 15        |
| Tg (°C)               | 60.61        | 65        | 35.53        | 38        | 37.48        | 40        | 35.25        | 38        | 24.23        | 26        | 93.6         | 100       |

Se definió el índice de performance de cada material como:

$$IP = \sum_{i=1}^n w_i * \beta_i \quad \text{Ec. 6.5}$$

Donde IP es el Índice de performance,  $W_i$  es el factor de peso para cada propiedad,  $\beta_i$  es el valor escalado para cada propiedad y n es el número de propiedades ponderadas.

Los resultados de la aplicación de la **Ec. 6.5** a los materiales en estudio se exponen en la **Tabla 6.7**.

**Tabla 6.7** Índice de performance de los materiales en estudio.

| Material  | TPS3 | MTPS3 | TPS3-3BENT | TPS3-3CBK | MTPS3-3BENT | MTPS3-3CBK |
|-----------|------|-------|------------|-----------|-------------|------------|
| <b>IP</b> | 46   | 60    | 55         | 63        | 69          | 72         |

Del cálculo del índice de performance se puede concluir que los materiales que mejores propiedades presentan para la aplicación propuesta son MTPS3-3CBK en primer lugar y MTPS3-3BENT en segundo lugar. En el Capítulo V, se realizó una evaluación de las propiedades obtenidas para cada nanocompuesto y se obtuvo la misma conclusión.

## 6.5 Conclusiones

En el presente capítulo de tesis se analizó la factibilidad de producción de envases y embalajes con las propiedades requeridas por distintas técnicas de procesamiento a partir estudios reológicos de los materiales estudiados en el Capítulo V. Además se desarrolló un índice de desempeño para establecer una clasificación de los materiales en cuanto a sus propiedades para su aplicación en envases y embalajes.

Se utilizó reometría capilar para evaluar las propiedades reológicas de las matrices y los nanocompuestos estudiados en el Capítulo V. Se observó que el MTPS3 es el material que en todas las condiciones de procesamiento presenta menor viscosidad. Este resultado concuerda con los resultados obtenidos en el Capítulo IV y se relaciona con el hecho de que el MTPS3 es un material altamente plastificado. Esto se debe a que la modificación fue eficaz y el modificador utilizado actuó como un agente de plastificación interna, redujo la absorción de humedad pero también la  $T_g$  hasta un valor cercano a la temperatura ambiente, hecho que no es favorable para la aplicación deseada. Por otro lado, los nanocompuestos presentaron mayor viscosidad que sus respectivas matrices, debido a la incorporación de nanorefuerzos a la matriz, que actúan como puntos de entrecruzamiento limitando el flujo del material. Además se pudo obtener un gráfico de viscosidad en función de la velocidad de deformación, el cual se superpuso con los rangos de viscosidades y velocidades de deformación típicos de los procesos utilizados industrialmente para materiales termoplásticos. Fue posible concluir que, en el rango de velocidades de corte estudiado, los materiales desarrollados a lo largo de la tesis, serían procesables tanto por soplado como por extrusión. Observando los gráficos es posible concluir que a partir de los valores de  $n$  obtenidos y para velocidades de corte más altas que las estudiadas, podrían procesarse también por moldeo por inyección.

Se aplicó el criterio de cálculo del índice de performance a partir de valores ponderados, normalizando las propiedades caracterizadas en el Capítulo V y asignándoles un factor de peso. Como resultado se obtuvo que los mejores materiales para la aplicación propuesta en esta tesis son MTPS3-BENT y MTPS3-3CBK.

Como trabajo a futuro se plantea producir un master batch de dichos materiales con el objetivo de procesarlos mediante soplado y termoformado.

## Conclusiones Generales

A partir del desarrollo de esta tesis, fue posible procesar y caracterizar nanocompuestos poliméricos biodegradables basados en almidón de maíz para su aplicación en envases y embalajes. Las estrategias utilizadas en este trabajo, la modificación química del TPS y su refuerzo con nanopartículas, fueron adecuadas para cumplir con el objetivo de mejorar el desempeño del almidón termoplástico.

Particularmente fue posible optimizar una formulación de TPS y otra de MTPS y fijar parámetros de procesamiento por extrusión reactiva en una extrusora de doble tornillo a escala planta piloto. Se logró minimizar la degradación térmica durante el procesamiento y se obtuvo una gelatinización completa del material, que posteriormente fue caracterizado en función del tiempo y la humedad de almacenamiento lo que permitió también identificar las propiedades que pueden limitar su aplicación.

Fue posible minimizar la hidrofiliidad propia de la estructura química del almidón nativo, modificándolo químicamente (corroborado mediante técnicas espectroscópicas) y logrando la sustitución de grupos hidroxilo por grupos éster que presentan menor tamaño e hidrofiliidad reducida.

La introducción de nanoarcillas a las matrices de TPS y MTPS fue otra estrategia efectiva utilizada con la que fue posible mejorar las propiedades mecánicas y de barrera logrando una alta relación eficiencia/costo. La modificación de la bentonita natural permitió obtener una dispersión y compatibilidad mejoradas con la matriz MTPS.

Por último, fue posible establecer la relación entre las propiedades reológicas y la procesabilidad del material y se determinaron las técnicas de procesamiento mediante las cuales es posible obtener matrices de TPS y MTPS y sus correspondientes nanocompuestos con BENT y BENT-CBK de forma optimizada, lo que es de gran relevancia desde el punto de vistas de la

Ciencia de Materiales. Se aplicó además, un método cuantitativo de selección de materiales utilizando factores ponderados, mediante el cual se concluyó que los materiales que presentan un mejor desempeño para la aplicación final propuesta (envases y embalajes) son los nanocompuestos denominados MTPS3-3BENT y MTPS3-3CBK. Es importante destacar que se verificó la biodegradabilidad de los materiales desarrollados en esta tesis y que el costo de los mismos es cerca de un 11% para el TPS y un 41% para el MTPS mayor que el de los *commodities*. El incremento por el agregado de nanoarcillas es despreciable debido a al bajo costo de las mismas y al porcentaje por agregado por muestra.

## Trabajos a futuro

Luego del trabajo realizado en la presente tesis, se proponen los siguientes trabajos a futuro para complementar el estudio realizado como así también para confirmar y verificar los resultados obtenidos con el propósito de avanzar en la aplicación final de los nanocompuestos desarrollados en envases y embalajes.

- Estudiar las propiedades mecánicas de MTPS3 a diferentes temperaturas a las que podría almacenarse el material durante su vida en uso.
- Caracterizar los nanocompuestos desarrollados mediante TEM (Microscopia Electrónica de Transmisión) con el objetivo de observar la dispersión del nanorefuerzo en cada una de las matrices estudiadas. En el mes de Marzo de 2018 se instalará el equipo, con lo cual los resultados podrán obtenerse a la brevedad.
- Optimizar los parámetros de procesamiento para obtener productos soplados y termoformados utilizando las formulaciones que presentaron un mejor desempeño.
- Evaluar el desempeño de los materiales en servicio. Una vez obtenida la pieza, evaluar el cambio de propiedades en función del tiempo y la humedad.



## Trabajos publicados

En la presente sección se expone el listado de trabajos publicados o que se encuentran en publicación y ponencias en congresos relacionados con la tesis.

### Publicaciones Científicas

- **“Effect of storage time, plasticizer formulation and extrusion parameters on the morphology, water absorption and thermal/mechanical properties of thermoplastic starch”**, M.P. Guarás, V.A. Alvarez, L.N. Ludueña. (Trabajo en proceso de escritura)

### Capítulos de Libro

- **CHAPTER 4: “DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE PRODUCTS FROM MODIFIED STARCHES: Description of processing methods, structural analysis and properties evaluation, starch-based materials in food packaging: Processing, chacterizacion and applicatons”**; M.P. Guarás, L.N. Ludueña & V.A. Alvarez, Libro: *Starch-based Materials in Food Packaging: Processing, Characterization and Applications*, Editorial: Elsevier, Capítulo 4: 77-123 (2017). ISBN: 9780128094396. DOI: 10.1016/B978-0-12-809439-6.00004-2.
- **“REACTIVE EXTRUSION FOR FORMING STARCH-BASED BIOPACKAGING”**; Tomy J. Gutiérrez, M. Paula Guarás & Vera A. Alvarez, Libro: *Biopackaging*, Editorial: CRC Press Taylor & Francis Group, Chapter 9: 1-50 (2017). Editores: Martin Alberto Masuelli.
- **“RECENT ADVANCES IN STARCH BASED MATERIALS”**, M.P. Guarás, L.N. Ludueña, V.A. Alvarez. Libro: *Advances in Materials Science Research*. Volume 19. Nova Publishers. ISBN: 978-1-63485-097-1. Editors: Maryann C. Wythers.

### Congresos Nacionales e Internacionales

- **"Propiedades reológicas de nanocompuestos almidón/arcilla"**, M.P. Guarás, L.N. Ludueña, V.A. Alvarez, **VII International Conference on Science and Technology of Composite Materials**, COMAT 2018, Bahía Blanca, Argentina.
- **"Caracterización de Nanocompuestos de matriz almidón termoplástico modificado"**, M.P. Guarás, D. Merino, L.N. Ludueña, V.A. Alvarez, **VII International Conference on**



**Science and Technology of Composite Materials**, COMAT 2018, Bahía Blanca, Argentina.

- **"Effect of storage time and moisture in properties of starch/bentonite nanocomposites"**, M.P. Guarás, L.N. Ludueña, V.A. Alvarez, **Polymers 2018: Design, Function and Application**, Marzo 2018, Barcelona, España.
- **"Nanocomposites of thermoplastic starch reinforced with modified bentonite obtained by reactive extrusion for packaging applications"** María P. Guarás, Andrés Torres Nicolini, Romina Ollier, Leandro Ludueña, Vera Alvarez, **XVI International Clay Conference**, ICC 2017, Granada, España.
- **"Estudio de nanocompuestos de almidón termoplástico reforzados con bentonita modificada obtenidos mediante extrusión reactiva"**, M.P. Guarás, L.N. Ludueña, V.A. Álvarez. **5to Simposio Internacional de Biotecnología e Ingeniería Ambiental**, 3iA-UNSAM, Buenos Aires, Argentina. 25-29 de Julio de 2016
- **"Effect of native and oxidized corn starch-polystyrene blends under reactive extrusion conditions using zinc octanoate as catalyst for the development of composite materials at pilot scale with application to food packaging"**, M. Paula Guarás, Andrés Torres Nicolini, Leandro Ludueña, Vera A. Alvarez, Tomy J. Gutiérrez. **The Fifth International Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering**. July 25-29, 2016. Universidad Nacional de San Martín. Buenos Aires, Argentina
- **"Preparation and characterization of thermoplastic starch at pilot plant scale"**, M.P. Guarás, L.N. Ludueña, V.A. Alvarez. **COMAT 2015 "6th International Conference on Science and Technology of Composite Materials"**, Buenos Aires, Argentina. 7 y 8 de Mayo de 2015.
- **"Preparation and characterization of nanocomposites of modified starch matrix reinforced with natural bentonite"**, M.P. Guarás, L.N. Ludueña, V.A. Alvarez. **II Workshop Polímeros Biodegradables y Biocompuestos (BioPoli 2015) and III Workshop on Bio-based Polyurethane Composites and Natural Fillers (BIOPURFIL)**, Buenos Aires, Argentina. 11-13 de Noviembre de 2015
- **"Preparación y caracterización de almidón termoplástico modificado a escala planta piloto"**, M.P. Guarás, V.A. Alvarez, L.N. Ludueña. **XI Simposio Argentino de Polímeros - SAP 2015**, 20 al 23 de octubre de 2015, Santa Fe, Argentina.
- **"Modificación química de almidón termoplástico a escala laboratorio"**, M.P. Guarás, V.A. Alvarez, L.N. Ludueña. **5to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, JIM 2015**, 1-2 de Octubre de 2015, Tandil, Argentina.

# Índice de Figuras y Tablas

## Lista de Figuras y Tablas

### Figuras

**Fig. 1.1** Distribución de la producción global de materiales poliméricos 2015. (Pag. 10)

**Fig. 1.2** Principales campos de aplicación de productos plásticos en Argentina. (Pag. 12)

**Fig. 1.3** Capacidad de producción global de bioplásticos por región. (Pag. 14)

**Fig. 1.4** Capacidad global de producción de biopolímeros 2016-2021. (Pag. 15)

**Fig. 1.5** Clasificación de polímeros biodegradables. (Pag. 17)

**Fig. 1.6** Clasificación de polímeros según su fuente. (Pag. 18)

**Fig. 1.7** Estructura química: (a) amilopectina, (b) amilosa. (Pag. 20)

**Fig. 1.8** Modificaciones de almidón. (Pag. 24)

**Fig. 1.9** Estructura 2:1 de los filosilicatos. (Pag. 26)

**Fig. 1.10** Posibles morfologías de un nanocompuesto. (Pag. 28)

**Fig. 2.1** TGA. Ensayos termogravimétricos. (Pag. 31)

**Fig. 2.2** Calorímetro Diferencial de Barrido. (Pag. 32)

**Fig. 2.3** Cálculo de la temperatura de transición vítrea según norma ASTM D3418.  $T_{eig}$ : temperatura máxima de transición,  $T_{efg}$ : temperatura mínima de transición,  $T_{mg}$ : temperatura designada como de transición vítrea. (Pag. 32)

**Fig. 2.4** Difractómetro de Rayos X. (Pag. 33)

**Fig. 2.5** Microscopio óptico. (Pag. 34)

**Fig. 2.6** Microscopio Electrónico de Barrido, SEM. (Pag. 35)

**Fig. 2.7** Dimensiones de la probeta según norma ASTM D882. (Pag. 35)

**Fig. 2.8** Máquina Universal de Ensayos Mecánicos, INSTRON. (Pag. 36)

**Fig. 2.9** Cámara de humedad relativa controlada a temperatura ambiente. (Pag. 38)

**Fig. 2.10** Estructura molecular de la amilosa. (Pag. 39)

**Fig. 2.11** Titulación de almidón nativo y almidón nativo modificado. (Pag. 40)

**Fig. 2.12** Espectrómetro Infrarrojo FTIR Mattson Genesis II Instrument. (Pag. 41)

**Fig. 2.13** Reómetro capilar. (Pag. 43)

**Fig. 2.14** Ensayo de biodegradación. (Pag. 44)

**Fig. 3.1** Representación esquemática de la estructura del gránulo de almidón. (Pag. 47)

**Fig. 3.2** Gránulos de almidón nativo de maíz por microscopía óptica de luz polarizada: a) anillos de crecimiento, b) cruz de malta, birrefringencia. (Pag. 49)

**Fig. 3.3(A)** Moléculas esquemáticas de almidón y glicerol. **(B)** Figura esquemática de las moléculas de glicerol con almidón y la formación de enlaces de hidrogeno inmediatamente luego del mezclado en fundido. **(C)** Cristalinidad tipo-Va que se forma luego del procesamiento en fundido con dos moléculas de agua por celda unidad. **(D)** Formación de cristalinidad tipo-Vh como resultado de la retrogradación, contiene tres moléculas de agua por celda unidad. (Pag. 52)

**Fig. 3.4** Técnicas de procesamiento para la preparación de TPS. (Pag. 53)

**Fig. 3.5** Esquema extrusora co-rotante de doble tornillo. (Pag. 57)

**Fig. 3.6** Producto resultante de la extrusión: **A)** Peletizadora, **B)** almidón termoplástico peletizado, **C)** Prensa hidráulica. (Pag. 60)

**Fig. 3.7** Micrografías de los gránulos de almidón nativo sin procesar y de la superficie crio-fracturada de todas las muestras de TPS luego de 1 semana del proceso de extrusión. (Pag. 62)

**Fig. 3.8** Diagramas de difracción de rayos X de almidón nativo y de las diferentes formulaciones de TPS en función del tiempo de almacenamiento. (Pag. 65)

**Fig. 3.9** Derivada de la masa residual DTGA en función de la temperatura de los materiales de partida (almidón nativo, glicerina y ácido esteárico) y de las diferentes formulaciones de TPS en función del tiempo de almacenamiento. (Pag. 68)

**Fig. 3.10** Curva de DSC mostrando la metodología de cálculo de la Tg del material. (Pag. 71)

**Fig. 3.11** Módulo de Young en función del tiempo de almacenamiento para todas las formulaciones de TPS. (Pag. 73)

**Fig. 3.12** Tensión máxima en función del tiempo de almacenamiento para todas las formulaciones de TPS. (Pag. 73)

**Fig. 3.13** Elongación a la rotura en función del tiempo de almacenamiento para todas las formulaciones de TPS. (Pag. 74)

**Fig. 3.14** Absorción de humedad de todas las formulaciones de TPS en función del tiempo de almacenamiento. (Pag. 76)

**Fig. 4.1** Métodos de modificación de almidón nativo. (Pag. 85)

**Fig. 4.2** Reacción química de esterificación entre anhídrido maleico y almidón nativo. (Pag. 89)

**Fig. 4.3** Reactor químico en el cual se llevó a cabo la modificación de almidón nativo. (Pag. 90)

**Fig. 4.4** Efecto de la modificación química de almidón nativo en los espectros de FTIR del TPS3 y MTPS3. (Pag. 92)

**Fig. 4.5** Micrografías de la superficie crio-fracturada del almidón termoplástico y el almidón termoplástico modificado. (Pag. 94)

**Fig. 4.6** Espectros de difracción de rayos X de almidón nativo, TPS3 y MTPS3. (Pag. 95)

**Fig. 4.7** Derivada de la masa residual (DTGA) en función de la temperatura de TPS3 y MTPS3. (Pag. 98)

**Fig. 5.1** Estructura de filisolicatos 2:1. (Pag. 107)

**Fig. 5.2** Reactor químico utilizado en la modificación de la bentonita. (Pag. 115)

**Fig. 5.3** Espectro FTIR de BENT y BENT-CBK. (Pag. 117)

**Fig. 5.4.** Difractogramas (DRX) de BENT y BENT-CBK. (Pag. 119)

**Fig. 5.5** Curvas de absorción de humedad en función del tiempo de BENT y BENT-CBK. (Pag. 120)

**Fig. 5.6** Pérdida de peso en función de la temperatura de BENT y BENT-CBK. (Pag. 121)

**Fig. 5.7** Derivada de masa residual en función de la temperatura de BENT y BENT-CBK. (Pag. 122)

**Fig. 5.8** Micrografías SEM de las superficies crio fracturadas de las matrices y los nanocompuestos estudiados. (Pag. 125)

**Fig. 5.9** Patrones de difracción de rayos X de la matriz TPS3 en función del tiempo y la humedad de almacenamiento a diferentes humedades relativas. (Pag. 126)

**Fig. 5.10** Espectros de difracción de rayos X de los nanocompuestos de matriz TPS3 en función del tiempo de almacenamiento a 50 %HR. (Pag. 127)

**Fig. 5.11** Espectros de difracción de rayos X de los nanocompuestos de matriz MTPS3 en función del tiempo de almacenamiento a 50 %HR. (Pag. 128)

**Fig. 5.12** Módulo de Young en función del tiempo y humedad de almacenamiento de las matrices y los nanocompuestos. (Pag. 131)

**Fig. 5.13** Tensión máxima en función del tiempo y humedad de almacenamiento de las matrices y los nanocompuestos. (Pag. 131)

**Fig. 5.14** Elongación a la rotura en función del tiempo y humedad de almacenamiento de las matrices y los nanocompuestos. (Pag. 132)

**Fig. 5.15** Temperatura de transición vítrea de las matrices y nanocompuestos en función del tiempo y humedad de almacenamiento. (Pag. 135)

**Fig. 5.16** Absorción de humedad en equilibrio en función del tiempo y la humedad de almacenamiento de las matrices y los nanocompuestos. (Pag. 137)

**Fig. 5.17** Permeabilidad al vapor de agua en función del tiempo y la humedad de almacenamiento de las matrices y los nanocompuestos. (Pag. 139)

**Fig. 5.18** Pérdida de peso calculada mediante el ensayo de biodegradabilidad de las matrices y sus nanocompuestos. (Pag. 140)

**Fig. 6.1** Intervalos de velocidades de corte en función de la viscosidad alcanzados por diferentes técnicas de procesamiento. Velocidad de corte vs viscosidad de los materiales almacenados a 25%HR. (Pag. 156)

**Fig. 6.2**Intervalos de velocidades de corte en función de la viscosidad alcanzados por diferentes técnicas de procesamiento. Velocidad de corte vs viscosidad de los materiales almacenados a 50%HR. (Pag. 156)

**Fig. 6.3**Intervalos de velocidades de corte en función de la viscosidad alcanzados por diferentes técnicas de procesamiento. Velocidad de corte vs viscosidad de los materiales almacenados a 75%HR. (Pag. 157)

## Tablas

**Tabla 1.1** Costo y propiedades físicas de polímeros biodegradables y convencionales. (Pag. 18)

**Tabla 1.2.** Características del agregado de nanopartículas en matrices poliméricas. (Pag. 25)

**Tabla 1.3.** Ejemplos de utilidad comercial de diferentes nanocompuestos de matriz polimérica. (Pag. 29)

**Tabla 3.1.** Diferentes tipos de elementos de tornillo de la extrusora de doble tornillo. (Pag. 58)

**Tabla 3.2.** Combinación de los elementos de la Tabla 1 desde el alimentador volumétrico principal hacia la salida a lo largo del eje axial de la camisa. (Pag. 58)

**Tabla 3.3.** Composición de plastificante y condiciones de procesamiento en la preparación de TPS. (Pag. 59)

**Tabla. 3.5**Permeabilidad al vapor de agua para las formulaciones de TPS estudiadas. (Pag. 64)

**Tabla 3.4.** Posición  $2\theta$  de las posibles estructuras cristalinas presentes en el almidón nativo y termoplástico. (Pag. 70)

**Tabla 3.5.**Parámetro termogravimétricos de las formulaciones de almidón termoplástico en función del tiempo. (Pag. 77)

**Tabla 4.1.** Grado de sustitución del almidón nativo modificado. (Pag. 91)

**Tabla 4.2.** Índice de cristalinidad calculado a partir de los espectros FTIR y cálculo de OH disponibles del TPS3 y MTPS3. (Pag. 93)

**Tabla 4.3.** Absorción de humedad de TPS3 y MTPS3. (Pag.96)

**Tabla 4.4.** Temperatura de transición vítrea de TPS3 y MTPS3. (Pag. 97)

**Tabla 4.5.** Propiedades mecánicas del TPS3 y MTPS3. (Pag. 99)

**Tabla 5.1.** Grupos y enlaces correspondientes a las bandas de absorción de la bentonita natural y modificada y posiciones de los mismos en el espectro FTIR. (Pag. 118)

**Tabla 5.2.** Espaciado interlaminar de las arcillas dentro de los nanocompuestos en función del tiempo y la humedad de almacenamiento. (Pag. 129)

**Tabla 5.3.** Temperatura de máxima velocidad de degradación térmica del almidón dentro de cada una de las formulaciones en función del tiempo y la humedad de almacenamiento. (Pag. 136)

**Tabla 6.1.** Rangos de velocidad de corte y viscosidad implicados en las diferentes técnicas de procesamiento. (Pag. 147)

**Tabla 6.2.** Viscosidad en función de la velocidad de corte obtenido por reometría capilar y parámetros de la Ley de la Potencia para muestras almacenadas a 25%HR durante 1 semana. (Pag. 154)

**Tabla 6.3.** Viscosidad en función de la velocidad de corte obtenido por reometría capilar y parámetros de la Ley de la Potencia para muestras almacenadas a 50%HR durante 1 semana. (Pag.154)

**Tabla 6.4.** Viscosidad en función de la velocidad de corte obtenido por reometría capilar y parámetros de Ley de la Potencia para muestras almacenadas a 75%HR durante 1 semana. (Pag. 154)

**Tabla 6.5** Factores de peso de las diferentes propiedades ponderadas para cada material en estudio. (Pag. 159)

**Tabla 6.6** Propiedades adimensionales de cada uno de los materiales en estudio. (Pag. 159)

**Tabla 6.7** Índice de performance de los materiales en estudio. (Pag. 160)





## Referencias(en orden alfabético)

- (2013). High & Low Shear Rate Rheology, Innovative Plastics, Sabic.
- (2016) "An analysis of European plastics production, demand and waste date, Plastic Shapes the Future." Plastic- the Facts
- A, M., P. DG and G. JC (2010). "Transparent clay–polymer nano brick wall assemblies with tailorable oxygen barrier." Appl Mater Interfaces**2**: 312–320.
- Abbate, A., P. Atencio, A. Torres, J. Uría and N. Carreras (2016). Cuadernillo de Experiencias Nacionales en Gestión de Residuos
- Red de Expertos en Gestión de Residuos Argentina, Venezuela, Uruguay y España.
- Abreu, A. S., M. Oliveira and A. V. Machado (2015). "Effect of clay mineral addition on properties of bio-based polymer blends." Applied Clay Science**104**: 277-285.
- AC, B., S. C and Z. E. (1998). "Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory." Macromolecules**31**: 8370–8381.
- Ackar, Đ., J. Babic, D. Šubaric, M. Kopjar and B. Milicevic (2010). "Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin." carbohydrate Polymers **81**: 76–82.
- ADAIR, F. W., S. G. GEFTIC and J. GELZER (1969). "Resistance of Pseudomonas to Quaternary Ammonium Compounds." APPLIED MICROBIOLOGY**18**(3): 299-302.
- Aichholzer, W. and H.-G. Fritz (1998). "Rheological Characterization of Thermoplastic Starch Materials." Starch/ Stärke**50**(2-3): 77-83.
- Almasi, H., B. Ghanbarzadeh and A. A. Entezami (2010). "Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films." International Journal of Biological Macromolecules **46**: 1-5.
- Andrady, A. L. and M. A. Neal (2009). "Applications and societal benefits of plastics." Philosophical transactions of the royal society**364**: 1977-1984.
- ARORA, A. and G. W. PADUA (2010). "Review: Nanocomposites in Food Packaging." JOURNAL OF FOOD SCIENCE **75**(1): 43-49.
- Ashby, M. F. (2005). Material Selection in Mechanical Design, Elsevier Butterworth Heinemann.
- Ashogbon, A. O. and E. T. Akintayo (2014). "Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanica lsources: A review." Starch/Stärke **66**: 41-57.

- Avella, M., E. Bonadies, E. Martuscelli and R. Rimedio (2001). "European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation." Polymer Testing**20**: 517-521.
- Avérous, L., C. Fringant and L. Moro (2001). "Starch-Based Biodegradable Materials Suitable for Thermoforming Packaging." Starch/Stärke**53**: 368-371.
- Avérous, L. and E. Pollet (2012). Chapter 2: Biodegradable polymers. Environmental silicate nano-biocomposites. London, Springer-Verlag.
- Bail, P. L., H. Bizot, M. Ollivon, G. Keller, C. Bourgaux and A. Buleon (1999). "Monitoring the Crystallization of Amylose–Lipid Complexes During Maize Starch Melting by Synchrotron X-Ray Diffraction." Biopolymers**50**: 33-110.
- Baird, D. G. and A. E. Labropoulos (1982). "Invited review: food dough rheology." Chemistry Engineering Communications**15**: 1-25.
- Bastioli, C. (1998). "Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials " polymer Degradation and Stability**59**: 263-272.
- Bastioli, C. (2001). "Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials." starch/Stärke**53**: 351-355.
- Bastioli, C., V. Bellotti, L. D. Giudice and G. Gilli (1993). "Mater-Bi: Properties and Biodegradability " Journal of environmental polymer degradation**1**(3): 181-191.
- Battegazzore, D., S. Bocchini, G. Nicola, E. Martini and A. Frache (2015). " Isosorbide, a green plasticizer for thermoplastic starch that does not retrograde. ." Carbohydrate Polymers: 78-84.
- Berkesch, S. (2005). Biodegradable Polymers: A Rebirth of Plastic Michigan State University
- Bioplastics, E. (January 2017). Bioplastic Market Data. Berlin. **4**: 17-26.
- Brabender (2016). Brabender® Measuring Mixers for Material Research and Quality Control Duisburg, Germany, Brabender® GmbH & Co. KG.
- Brisson, J., H. Chanzy and W. T. Winter (1991). "The crystal and molecular structure of Vh amylose: An electron diffraction analysis." Int. J. Biol. Macromol.**13**: 31-39.
- Buléon, A., P. Colonna, V. Planchot and S. Ball (1998). "Starch granules: structure and biosynthesis." International Journal of Biological Macromolecules**23**: 85-112.
- Buleon, A., M. M. Delage, B. Brisson and H. Chanzy, 1990. Int. J. Biol. Macromol. **12**: 25-33. (1990). "The crystal and molecular structure of Va amylose electron diffraction analysis." Int. J. Biol. Macromol.**12**: 25-33.

- Burgt, M. C. V. d., M. E. V. d. Woude and L. P. B. M. Janssen (1996). "The influence of plasticizer on extruded thermoplastic starch." Journal of vinyl and additive technology**2**(2): 170-174.
- Carmona-Garcia, R., M. M. Sanchez-Rivera, G. Méndez-Montevalvo, B. Garza-Montoya and L. A. Bello-Pérez (2009). "Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana starch (*Musa paradisiaca*)." Carbohydrate Polymers **76**: 117–122.
- Culter, J. D., Selke and S. E. M (2016). Plastics packaging : properties, processing, applications, and regulations, Hanser Publishers.
- Cullity, B. D. (1967). Elements of X-Ray Diffraction.
- Cyras, V., M. C. T. Zenklusen and A. Vazquez (2006). "Relationship between structure and properties of modified potato starch biodegradable films." Journal of applied polymer science**101**: 4313-4319.
- Chhabra, R. P. and J. F. Richardson (2008). Non-Newtonian flow and applied rheology: engineering applications.
- Chiou, B.-S., E. Yee, G. M. Glenn and W. J. Orts (2005). "Rheology of starch-clay nanocomposites." Carbohydrate Polymers**59**: 467-475.
- Chiu, C.-w. and D. Solarek (2009). Modification of starches. Starch: Chemistry and Technology. Elsevier.
- Chung, H.-J. and Seung-TaikLim (2003). "Physicalaging of glassy normal and waxy rice starches: effect of aging time onglasstransition and enthalpyrelaxation." Food Hydrocolloids**17**: 855–861.
- D.K.A., B., G. F., T. R.C. and B. M. (2009). "Accumulation and fragmentation of plastics debris in global environments." Philisophical Transactions of the royal society**364**: 1985-1998.
- DAP, D. A., L. PP, A. I and C. JM. (2007). "Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging." Eur Polym J**43**: 2229–2243.
- Das, M. (2008). "Effect of screw speed and plasticizer on the torque requirement in single screw extrusion of starch based plastics and their mechanical properties." Indian Journal of Chemical Technology**15**(6): 555.
- Dealy, J. M. and R. G. Larson (2006). Structure and rehology of molten polymers: From structure to flow behaviour and back again. Munich.
- Dean, K., L. Yu and D. Y. Wu (2007). "Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites." Composites science and technology**67**: 413-421.

- DR, P. and R. LM. ( 2008). "Polymer nanotechnology: nanocomposites." Polymer**49**: 3187–3204.
- Esmaeili, M., G. Pircheraghi and R. Bagheri (2014). "Optimizing mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol " Polym. Int **66**: 809-819.
- Esmaeili, M., G. Pircheraghi and R. Bagheri (2017). "Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol." Polym. Int.**66**: 809–819.
- F., Z. H. (1988). "Molecules to Granules: A Comprehensive
- Starch Review." Starch/Stärke**40**: 44-50.
- FAVRE, H. and G. LAGALY (1991). "ORGANO-BENTONITES WITH QUATERNARY ALKYLAMMONIUM IONS " Clay Minerals **26**: 19-32.
- Fletcher, S. I., T. J. McMaster, P. Richmond and A. C. Smith (1985). "Rheology and extrusion of Maize Grits." Chemistry Engineering Communications**32**: 239-262.
- Flieger, M., M. Kantorová, A. Prell, T. Rezanka and J. Votruba (2003). "Biodegradable Plastics from Renewable Sources." Folia Microbiol.**48**(1): 27-44.
- Forssell, P. M., S. H. D. Hulleman, P. J. Myllarinen, G. K. Moates and R. Parker (1999). "Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches." Carbohydrate Polymers**39**: 43–51.
- Forssell, P. M., J. M. Mikkila, G. K. Moates and R. Parker (1997). "Phase and glass transition behaviour of concentrate barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch." carbohydrate Polymers**34**: 275-282.
- French, D. (1972). "Fine Structure of Starch and its Relationship to the Organization of Starch Granules." Starch Science**19**(1).
- Garcia, M. A., M. N. Martino and N.E. Zaritzky (2000). "Microstructural characterization of plasticized starch-based film " Starch/Stärke**52**(4): 118-124.
- Godbillot, L., P. Dole, C. Joly, B. Roge´ and M. Mathlouthi (2006). "Analysis of water binding in starch plasticized films." Food Chemistry**96**: 380-386.
- Gomez, M. H. and J. M. Aguilera (1983). "Changes in the starch fraction during extrusion—cooking of corn." Journal of Food Science**48**: 378.
- Gomez, M. H. and J. M. Aguilera (1984). "A physicochemical model for extrusion of corn starch." Journal of Food Science**49**: 40.
- Gross, R. A. and B. Karla (2002). "Biodegradable Polymers for the Environment." Science**297**: 803-807.

- GW., B. (2000). New conceptual model for interpreting nanocomposite behavior: Polymer–clay nanocomposites. New York: John Wiley & Sons Inc.
- H, L., X. F, Y. L, C. L and L. L. (2009). "Thermal processing of starch-based polymers." Progress in polymer science **34**: 1348-1368.
- H, N., M. M and D. A. (2009). "New intercalated layer silicate nanocomposites based on synthesized starch-g-PCL prepared via solution intercalation and in situ polymerization methods: as a comparative study. ." Carbohydrate Polymers **75**: 665-669.
- H., E. and Siebert-Raths (2011). Engineering Biopolymers: Markets, Manufacturing, Properties and Applications. Munchen, Alemania, Hanser.
- Harper, C. a. (1999). Modern Plastic handbook.
- Hatzigrigoriou, N. B. and C. D. Papaspyrides (2011). "Nanotechnology in Plastic Food-Contact Materials." Journal of Applied Polymer Science **122**: 3720-3739.
- Heinze, T., V. Haack and S. Rensing (2004). "Starch derivatives of high degree of functionalization. Preparation of cationic 2- hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride starch." Starch/ Stärke **56**: 288–296.
- Hemphill, J. and L. Weaver (2007). High melt strength polyolefin elastomers for extrusion profiles, thermoforming and extrusion blow molding. Specialty Plastics and Elastomers, Dow Chemical Company
- Hopewell, J., R. Dvorak and E. Kosior (2009). "Plastics recycling: challenges and opportunities." Philosophical transactions of the royal society **364**: 2115-2126.
- HR, D., H. DL, C. D, K. S, W. JL, C. JW and P. DR (2001). "Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites." Polymer **42**: 9513–9522.
- Huang, M.-F., J.-G. Yu and X.-F. Ma (2004). "Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites." Polymer **45**: 7017-7023.
- Institute, I. S. (2014). from <http://www.starch.dk/isi/profile/profile.asp>.
- International, A. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- International, A. Standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry. United States. **D 3418-03**.
- J-P, O., A. B. and S. LH (2000). "Fully biodegradable lubricated thermoplastic wheat starch: mechanical and rheological properties of an injection grade." Starch/Stärke **52**: 112-117.

- J, W., L. J, Z. M and W. C ( 2000). "Synthesis and properties of starch-graftpolyacrylamide/clay superabsorbent composite. ." Macromolecular Rapid Communications**21**: 1032–1034.
- J. Singh, L. K., and O.J. McCarthy (2007). "Factors influencing the physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications." FoodHydrocolloids**21**(1): 1-22.
- Janssen, L. P. B. M. and LeszekMoscicki (2006). "THERMOPLASTIC STARCH AS PACKAGING MATERIAL." Acta Sci. Pol., Technica Agraria**5**: 19-25.
- Jiang, W., X. Qiao and K. Sun (2006). "Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends." Carbohydrate Polymers **65**: 139–143.
- Jimenez, A., M. J. Fabra, P. Talens and A. Chiralt (2012). "Edible and biodegradable starch films: a review." Food Bioprocess Technology**5**: 2058-2076.
- JM, L., C. D, C. L, G. R, G. E. F. Addit and Contam (2005). "Improving packaged food quality and safety. Part 2: nanocomposites." Food Addit Contam **22**: 994–998.
- Jordan, J., K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf and I. Jasiuk (2005). "Experimental trends in polymer nanocomposites—a review." Materials Science and Engineering A **393**: 1–11.
- KATZ, J. R. and V. ITALLIE (1930). "The physical chemistry of starch and bread making. V. All varieties of starch have similar retrogradation spectra." Physik. Chem. **A150**: 90.
- Kim, N. H., S. V. Malhitra and M. Xanthos (2006). "Modification of cationic nanoclays with ionic liquids." Miscroporous and Mesoporous Materials**96**: 29-35.
- KL, Y., T. PT and M. J. (2005). " Intelligent packaging: concepts and applications." J Food Sci **70**: R1–10.
- Koo, J. H. (2006). Polymer nanocomposites: Processing, characterization an applications.
- Krishnamoorti, R. and R. A. Vaia (2001). Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling. ACS, Washington, DC,.
- L, V., D. F and D. J. (2002). "Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. ." Food Addit Contam **A19**: 163–171.
- L., A., A. R., P. C.J. and O. P.J. (1998). "Numerical simulation of thermoplastic wheat starch injection molding process." Polym. Eng. Sci.**38**: 2029-2038.
- Lai, L. S. and J. L. Kokini (1991). "Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review)." Biotechnology Progress in Materials Science and Engineering**7**: 251-266.

- LB, P., M. AR and D. FRV (2008). "Organoclays: properties preparation and applications." Appl Clay Sci**42**: 8-24.
- Li, G., P. Sarazin and B. D. Favis (2008). "The Relationship between Starch Gelatinization and Morphology Control in Melt-Processed Polymer Blends with Thermoplastic Starch." Macromol. Chem. Phys. **209**: 991–1002.
- Li Q, M. S., B. L. Lyon DY, L. MV, L. D and A. PJJ. (2008). "Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications." Water Res**42**: 4591–4602.
- Liu, H., F. Xie, L. Yu, L. Chen and L. Li (2009). "Thermal processing of starch-based polymers." Prog. Polym. Sci.**34**: 1348-1368.
- Liu, X. and Q. Wu (2001). " PP/clay nanocomposites prepared by grafting–melt intercalation." Polymer**42**: 10013–10019.
- Liu, Z. H. (2002). Ph.D. Dissertation, Tianjin University.
- LOURDIN, D., H. BIZOT and P. COLONNA (1997). "“Antiplasticization” in Starch–Glycerol Films?" Journal of applied polymer science **63**(8): 1047-1053.
- Lu-Feng, W. Wang, S.-Y. Pan, H. Hu, W.-H. Miao and X.-Y. Xu (2010). "Synthesis and properties of carboxymethyl kudzu root starch " Carbohydrate Polymers**80**: 174–179.
- Lu, T.-j., J.-h. Jane and P. L. Keeling (1997). "Temperature effect on retrogradation rate and crystalline structure of amylose." Carbohydrate Polymers**33**: 19-26.
- Ludueña, L. N., A. Vazquez and V. A. Alvarez. (2013). "Effect of the type of clay organo-modifier on the morphology, thermal/impact/barrier properties and biodegradation in soil of polycaprolactone/clay nanocomposites." Journal of Applied Polymer Science**128**(5): 2648-2657.
- M., K., G. H. and C. DL. (1994). "Interactions of clay minerals with organic pollutants." The Science of the Total Environment.**141**: 223-240.
- Mali, S., M. V. E. Grossmann, M. A. García, M. N. Martino and N. E. Zaritzky (2006). "Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plastized films from different starch sources." J Food Eng**75**: 453-460.
- Malviya, R., P. Srivastava, A. Pandurangan, M. Bansal and P. K. Sharma (2010). "A Brief Review on Thermo-rheological Properties of Starch Obtained from “Metroxylon sagu”." World Applied Sciences Journal **9**(5): 553-560.
- ME, M., T. A, D. PM, H. CJ, V. H. B, G. ZB, C. GH and K. RS. (2006). "General strategies for nanoparticles dispersion." Science **311**: 1740–1743.



- Mercier, C., R. Charbonniere, J. Grebaut and J. F. Gueriviere (1980). "Formation of amylose-lipid complexes by twinscrew extrusion cooking of maniac starch." Cereal chemistry**57**: 4-9.
- Miladinov, V. D. and M. A. Hanna (2000). "Starch esterification by reactive extrusion." Industrial crops and products**11**: 51-57.
- Ministerio de hacienda y finanzas públicas, P. d. l. n. (Agosto 2016). Informes de cadena de valor, Año 1 - N°10 Argentina.
- Mirmoghtadaie, L., M. Kadivar and M. Shahedi (2009). "Effects of cross-linking and acetylation on oat starch properties." Food Chemistry**116**(3): 709-713.
- Moad, G. (2011). "Chemical modification of starch by reactive extrusion." Progress in Polymer Science**36**(2): 218-237.
- Motawie, A. M., M. M. Madany, A. Z. El-Dakrory, H. M. Osman, E. A. Ismail, M. M. Badr, D. A. El-Komy and D. E. Abulyazied (2014). "Physico-chemical characteristics of nano-organo bentonite prepared using different organo-modifiers." Egyptian Journal of Petroleum**23**: 331-338.
- Muller, C. M. O., J. B. Laurindo and F. Yamashita (2011). "Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films." international Crops and Products**33**: 605-610.
- Murray, H. H. (2000). "Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview." Applied Clay Science**17**: 207-221.
- Nafchi, A. M., M. Moradpour, M. Saeidi and A. K. Alias (2013). "Thermoplastic starches: Properties, challengers and prospects." Starch Journal: Starch/Stärke**65**: 61-72.
- Narayan, R. (2006). Biobased and Biodegradable Polymer Materials: Rationale, Drivers, and Technology Exemplars. American Chemical Society Symposium Ser.**939**: 282.
- Navarchian, A. H., A. Sharafi and R. K. Kermanshahi (2013). "Biodegradation Study of Starch-graft-Acrylonitrile Copolymer." J Polym Environ**21**: 233-244.
- Novamont. "Mater-Bi." from <http://www.novamont.com/eng/mater-bi>.
- Ojedat, T. (2013). Polymers and the Environmen. Croatia.
- Okamoto, (2009) M. Polymer/Clay Nanocomposites.
- Paiva, L. B. d., A. R. Morales and F. R. V. Díaz (2008). "Organoclays: Properties, preparation and applications." Applied Clay Science **42**: 8-24.
- Paul, D. R. and L. M. Robeson (2008). "Polymer nanotechnology: Nanocomposites." Polymer**49**(15): 3187-3204.

- QingChen, HaojieYu, L. Wang, ZainulAbdin, Y. Chen, J. Wang, W. Zhou, X. Yang, RizwanUllahKhan, H. Zhang and XiaoChen (2015). "Recent progress in chemical modification of starch and its applications." RSC Adv**5**: 67459–67474.
- Quispe, C. A. G., C. J. R. Coronado and J. A. C. Jr. (2013). "Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion." Renewable and Sustainable Energy Reviews**27**: 475-493.
- R, V., J. K, K. E and G. E. (1995). " Kinetics of polymer melt intercalation. ." **28**: 8080–8085.
- R., G. (2001). Extrusion cooking: technologies and applications., Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- R., V., J. K., K. E. and G. E. (1995). "Kinetics of polymer melt intercalation." Macromolecules**28**: 8080-8085.
- R., Z. and I. S. (2009). "The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure." Carbohydrate Polymers**77**: 376-383.
- Radosta, S., W. Vorwery, A. Ebert and A. H. Begli (2004). "Properties of low-substituted cationic starch derivatives prepared by different derivatization processes." Starch/ Stärke**56**: 277–287.
- Rappenecker, G. and P. Zugenmaier (1981). "Detailed refinement of the crystal structure of Vh-amylose." Carbohydr. Res**89**: 11-19.
- Raquez, J.-M., Y. Nabar, M. Srinivasan, B.-Y. Shin, R. Narayan and P. Dubois (2008). "Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion." Carbohydrate Polymers**74**(2): 159-169.
- Raquez, J. M., Y.Nabar, R. Narayan and P. Dubois (2007). "New developments in biodegradable starch-based nanocomposites." International Polymer Processing XXII**5**: 463-470.
- Reddy, M. M. (2013). "Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities." Progress in Polymer Science**38**: 1653-1689.
- RFT., S. (2003). "The processing of starch as a thermoplastic." Macromol Symp**201**: 203-212.
- RM, C., D. D, D. M and H. G (2010). " Some aspects concerning the rheology of biodegradable starch based materials." Universitatea Politehnica Bucuresti, Scientific Bulletin Series B.

- Rodríguez-Gonzalez, F. J., B. A. Ramsay and B. D. Favis (2004). "Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content." Carbohydrate Polymers**58**: 139-147.
- Romero, I. P. A., M. T. B. Romero and I. A. R. Rodríguez Estudio de factibilidad para el montaje de una empresa de distribución de sustratos biodegradables para impresión de empaque flexibles en el mercado colombiano.
- Róz, A. L. D., A. J. F. Carvalho, A. Gandini and A. A. S. Curveo (2006). "The effect of plastizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing." Carbohydrate Polymers**63**: 417-424.
- Rutala, W. A. (1996). "Guideline for selection and use of disinfectants." Am J Infect Control **24**: 313-342.
- RUTENBERG, M. W. and D. SOLAREK (1984). Starch derivatives: Production and uses. In Starch: Chemistry and Technology.
- S, P. and P. CD. (2008). "A review on polymer-layered silicate nanocomposites. ." Progress in Polymer Science **33**: 1119-1198.
- S, S. R. and O. M. (2003). "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing." Progr Polym Sci**28**: 1539-1642.
- S, T., K. MK, Pappa A and M. ZB (2005). "Structural properties of extruded corn starch." J Food Eng**68**: 19-26.
- Sagar, A. D. and E. W. Merrill (1995). "Properties of fatty-acid esters of starch." Journal of Applied Polymer Science**58**(9): 1647-1656.
- Sakai, T. (2013). "Screw extrusion technology - past, present and future." Polimery**58**: 847-857.
- Sandhu, K. S. and N. Singh (2007). "Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties." Food Chemistry **101**: 1499-1507.
- Santayanon, R. and J. Wootthikanokkhan (2003). "Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane." Carbohydrate Polymers**51**(1): 17-24.
- Schmitt, H., A. Guidez, K. Prashantha, J. Soulestin, M. F. Lacrampe and P. Krawczak (2015). "Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch." Carbohydrate Polymers**115**: 364-372.
- Sekera, M. and M. A. Hanna (2005). "Cross-linking starch at various moisture contents by phosphate substitution in an extruder." Carbohydrate Polymers**59**: 541-544.

- Sessini, V., M. P. Arrieta, J. M. Kenny and L. Peponi (2016). "Processing of edible films based on nanoreinforced gelatinized starch." Polymer Degradation and Stability: 1-12.
- Shanks, R. A., L. M. Wasantha and K. Gunaratne (2011). "Gelatinization and retrogradation of thermoplastic starch characterized using modulated temperature differential scanning calorimetry." J Therm Anal Calorim**106**: 93–99.
- Shenoy, A. V. and D. R. Saini (1984). "Rheological models for unified curves for simplified design calculations in polymer processing." Rheologica Acta 368-377.
- Shi, R., Q. Liu, T. Ding, Y. Han, L. Zhang, D. Chen and W. Tian (2007). "Ageing of Soft Thermoplastic Starch with High Glycerol Content " Journal of Applied Polymer Science**103**: 574–586.
- Shi, R., Q. Liu, T. Ding, Y. Han, L. Zhang, D. Chen and W. Tian (2007). "Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content." Journal of Applied Polymer Science**103**: 574-586.
- Shivam, P. (2016). "Recent Developments on biodegradable polymers and their future trends." International research journal of science and engineering**4**(1): 17-26.
- Shogren, R. L. (1992). "Effect of moisture-content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch." Carbohydrate Polymers**19**: 83-90.
- Silvestre, C., D. Duraccio and S. Cimmino (2011). "Food packaging based on polymer nanomaterials." progress in Polymer Science**36**: 1766-1782.
- Singh, J., L. Kaur and O. McCarthy (2007). "Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review." Food Hydrocolloids**21**(1): 1-22.
- Soest, J. J. G. v., S. H. D. Hulleman, D. d. Wit and J. F. G. Vliegenthart (1996). "Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity." Carbohydrate Polymers**29**: 225-232.
- Soest, J. J. G. V. and N. Knooren (1997). "Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging." Journal of Applied Polymer Science**64**: 1411-1422.
- Soest, J. J. G. v. and J. F. G. Vliegenthart (1997). "Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties." Tibtech June**15**: 208-213.
- Song, J. H., R. J. Murphy, R. Narayan and G. B. H. Davies (2009). "Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics." Philosophical transactions of the royal society**364**: 2127-2139.

- Souza, R. C. R. and C. T. Andrade (2002). "Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch." advances in Polymer Technology**21**(1): 17-24.
- Šprajcar, M., P. Horvat and A. Kržan BIOPOLYMERS AND BIOPLASTICS PLASTICS ALIGNED WITH NATURE. L. National Institute of Chemistry, Plastics, European Union.
- Stepto, R. F. T. (2006). "Understanding the processing of thermoplastic starch." Macromol Symp**245-246**: 571-577.
- Su, B., F. Xie, M. Li, P. A. Corrigan, L. Yu, X. Li and L. Chen (2009). "Extrusion processing of starch film." International Journal of Food Engineering**5**(1).
- Suprakas, S. R. and B. Mosto (2005). "Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world." Progress in Materials Science and Engineering**50**(8): 962-1079.
- Tadmor, Z. and C. G. Gogos (2006). Principles of polymer processing.
- Tang, Y., Y. Hu, L. Song, Z. Gui, Z. Chen and W. Fan (2003). "Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. ." Polym. Degrad. Stab.**82**: 127-131.
- TD, F., Y. PJ, K. H and P. DR. (2001). "Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight." Polymer**42**: 9929-9940.
- Tester, R. F., J. Karkalas and X. Qi (2004). "Starch-Composition, fine structure and architecture." Journal of Cereal Science**39**: 151-165.
- Tharanathan, R. N. (2005). "Starch - Value Addition by Modification." Critical Reviews in Food Science and Nutrition**45**: 371-384.
- Thiewes, H. J. and P. A. M. Steeneken (1997). "The glass transition and the sub-Tg endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content." Carbohydrate Polymers**32**: 123-130.
- Thunwall, M., A. Boldizar and M. Rigdahl (2006). "Compression Molding and Tensile Properties of Thermoplastic Potato Starch Materials." Biomacromolecules **7**: 981-986.
- Thunwall, M., A. Boldizar and M. Rigdahl (2006). "On the Stress-Strain Behavior of Thermoplastic Starch Melts." International Journal of Polymer Anal. Charact.**11**: 419-428.
- Tzoganakis, C. (1989). "Reactive extrusion of polymers: A Review." Advances in polymer technology**9**(4): 312-330.
- Van Soest, J. J. G., D. De Wit and J. F. G. Vliegenthart (1996). "Mechanical Properties of Thermoplastic Waxy Maize Starch." Journal of Applied Polymer Science**61**: 1927-1937.
- van Soest, J. J. G., S. H. D. Hulleman, D. de Wit and J. F. G. Vliegenthart (1996). "Crystallinity in starch bioplastics." Industrial crops and products**5**: 11-22.

- Vazquez, A. (Febrero 2016). "ANÁLISIS TECNOLÓGICOS Y PROSPECTIVOS SECTORIALES." Petroquímica y plásticos.
- Velde, K. V. d. and P. Kiekens (2002). "Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications." Polymer Testing**21**: 433-442.
- Villar, M. A., S. E. Barbosa, M. A. García, L. A. Castillo and O. V. Lopez (2017). Starch-Based Materials in Food Packaging: Processing, Characterization and Applications.
- Villar, M. A., E. L. Thomas and R. C. Armstrong (1995). "Rheological properties of thermoplastic starch and starch/poly(ethylen-co-vinyl alcohol) blends." Polymer**36**(9): 1869-1876.
- Wang, J.-P., S.-J. Yuan, Y. Wang and H.-Q. Yu (2013). "Synthesis, characterization and application of a novel starch based flocculant with high flocculation and dewatering properties " Elsevier, water research: 1-6.
- Wilhelm, H. M., M. R. Sierakowski, G. P. Souza and F. Wypych (2003). "Starch films reinforced with mineral clay." Carbohydrate Polymers**52**: 101-110.
- Wilhem, H. M., M. R. Sierakowski, G. P. Souza and F. Wypych (2003). "Stgarch films reinforced with mineral clay." Carbohydrate Polymers**52**: 101-110.
- Willett, J. L., B. K. Jasberg and C. L. Swanson (1995). "Rheology of thermoplastic starch: Effects of temperature, moisture content and additives on melt viscosity." Polymer engineering and science **35**(2): 202-210.
- Winter, W. T. and A. Sarko (1974a). "Crystal and molecular structure of the amylose-DMSO complex." Biopolymers**13**: 1461-1481.
- Winter, W. T. and A. Sarko (1974b). "Crystal and molecular structure of V-anhydrous amylose." Biopolymers**13**: 1447-1460.
- Wurzburg, O. B. (1986). Modified starches : properties and uses., CRC Press: Boca Raton, Fla. .
- Xie, F., E. Pollet, P. J. Halley and L. Avérous (2013). "Starch-based nano-composites." Progress in Polymer Science.
- Yamashita, Y. and K. Monobe (1971). "Single crystals of amylose V complexes. III. Crystals with 8-l helical configuration." J. Polym. Sci. Part A2 **9**: 1471-1481.
- Yang, J.-h., J.-g. Yu and X.-f. M (2006). "Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS)." Carbohydrate Polymers **66**: 110-116.
- Yescas, A. (2012). Estudio de la dispersión de Nanoarcillas organomodificadas y de dióxido de titanio (TiO2) en hule natural, Universidad del Papaloapan.

- Yilmaz, N. and S. Yapar ( 2004). " Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites." Appl. Clay Sci.**27**: 223–228.
- YL, C., A. S, E. L, H. S, G. EP and L. HM. (2010). "Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites." Carbohydrate Polymers **79**: 391-396.
- YU, L. and G. CHRISTIE (2005). "Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches." JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**40**: 111-116.
- Zhang, Q.-X., Z.-Z. Yu, X.-L. Xie, K. Naito and Y. Kawaga (2007). "Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites." Polymer**48**: 7193-7200.
- Zhang, Q.-X., Zhong-Zhen, X.-L. Xie, K. Naito and Y. Kagawa (2007). "Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites." Polymer **48**: 7193-7200.
- Zhang, Y.-Q., J.-H. Lee, J. M. Rhee and K. Y. Rhee (2004a). "Polypropylene-clay nanocomposites prepared by in situ grafting–intercalating in melt." Comp. Sci. Technol.**64**: 1373-1389.
- Zhou, J., L. Ren, J. Tong and Y. Ma (2009). "Effect of Surface Esterification with Octenyl Succinic Anhydride on Hydrophilicity of Corn Starch Films." Journal of Applied Polymer Science**114**: 940–947.
- Zobel, H. F., A. D. French and M. E. Hinckle (1967). "X-Ray diffraction of oriented amylose fibers. II. Structure of V amylose." Biopolymers **5**: 837-845.
- Zuo, Y., J. Gu, L. Yang, Z. Qiao and Y. Zhang (2014). "Study on the preparation of maleated thermoplastic starch by reactive extrusion." Journal of Thermoplastic Composite Materials: 1-13.



"Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas "

*Marie Curie*



1

