

Estudio de las propiedades de las películas de Almidón Termoplástico utilizando Glicerol o Sorbitol como plastificantes

Study of the properties of Thermoplastic Starch films using Glycerol or Sorbitol as plasticizers

Presentación: 08/10/2023

Luciana B. Malbos

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina
lucianamalbos@fi.mdp.edu.ar

Magdalena L. Iglesias-Montes

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina
mliglesias@fi.mdp.edu.ar

Irene T. Seoane

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina
itseoane@fi.mdp.edu.ar

Viviana P. Cyras

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina
vpcyras@fi.mdp.edu.ar

Liliana B. Manfredi

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina
lbmanfre@fi.mdp.edu.ar

Resumen

En el presente trabajo, se obtuvieron películas de almidón termoplástico (TPS) mediante la técnica "casting". Se utilizaron dos tipos de plastificantes naturales, glicerol y sorbitol, y se comparó el comportamiento de ambos materiales determinando las propiedades características. La cristalinidad de las películas se determinó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), mientras que las propiedades de barrera se evaluaron a través de la medición de la permeación de vapor (WVP). Además, se analizó la estabilidad térmica de las muestras mediante un estudio termogravimétrico y se sometieron a ensayos de tracción uniaxial para evaluar sus propiedades mecánicas.

Los resultados revelaron que la incorporación de sorbitol en las películas de almidón conlleva a una mayor estabilidad térmica del material, así como a un incremento en el grado de cristalinidad en comparación con el uso de glicerol como plastificante. Asimismo, se observó una disminución de la permeación del vapor de agua, sin afectar significativamente las propiedades mecánicas del material.

Palabras clave: Almidón termoplástico, Polímeros biodegradables, Sorbitol, Glicerol

Abstract

In this work, thermoplastic starch (TPS) films were obtained using the casting technique. Two types of natural plasticizers were used, glycerol and sorbitol, and the behavior of both materials was compared by determining the characteristic properties. The crystallinity of the films was determined by the X-ray diffraction (XRD) technique, while the barrier properties were evaluated through vapor permeation (WVP) measurement. In addition, the thermal stability of the samples was analyzed by means of thermogravimetric tests and uniaxial tensile tests were used to evaluate their mechanical properties.

The results revealed that the incorporation of sorbitol in starch films leads to higher thermal stability of the material, as well as an increase in the degree of crystallinity compared to the use of glycerol as a plasticizer. Additionally, a decrease in water vapor permeation was observed, without significantly affecting the mechanical properties of the material.

Keywords: Thermoplastic starch, Biodegradable polymers, Sorbitol, Glycerol

Introducción

El almidón, un polímero de origen natural y biodegradable, surge como una alternativa prometedora a los polímeros derivados de recursos no renovables y no biodegradables [1]. Otra de sus ventajas es su bajo costo y abundancia. El TPS es un material que se forma mediante el proceso de “gelatinización” del almidón nativo. Dicha transformación ocurre al calentar el almidón en presencia de agua, plastificantes y la acción de fuerzas térmicas y mecánicas hasta lograr la disrupción estructural del gránulo de almidón. La naturaleza del plastificante condiciona ampliamente las propiedades reológicas y mecánicas del TPS. El agua y los polioles son opciones de plastificantes para el almidón debido a su fuerte interacción [2]. El desarrollo de materiales basados en este tipo de polímeros biodegradables es importante ya que contribuiría a la reducción de la acumulación de desechos plásticos sintéticos en el mundo. Este estudio se centra en el uso de glicerol y sorbitol como plastificantes para el almidón, ambos aprobados por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA) como aditivos alimentarios. El uso de diversos plastificantes puede influir en propiedades como la resistencia al agua, degradación térmica y el desempeño mecánico del material. Las películas de TPS tienen una baja permeabilidad al oxígeno y, por lo tanto, podrían desempeñar una función de barrera contra el oxígeno en envases biodegradables [3]. El desarrollo de este material es relevante debido a su potencial utilización en envases alimentarios de un solo uso, lo que contribuiría a reducir la contaminación ambiental. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es obtener películas de TPS mediante el método de “casting”, utilizando dos plastificantes naturales, glicerol y sorbitol, y estudiar su efecto en las propiedades finales de los materiales relevantes para su potencial aplicación.

Desarrollo

La mezcla seca de almidón y plastificante se dispersó en 30 mL de agua destilada y se sometió a agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Posteriormente se elevó la temperatura hasta alcanzar los 90°C para que ocurra la gelatinización, manteniéndose bajo agitación y temperatura durante 15 minutos adicionales. A continuación, se agregaron 20 mL de agua destilada a la suspensión y se vertió en cápsulas de Petri. Las muestras se secaron en una estufa a 40°C durante 24 horas para obtener películas de TPS, TPS-g y TPS-s, cuya formulación se describe en la Tabla 1. Estas películas se almacenaron a temperatura ambiente y con una humedad controlada del 65% antes de ser ensayadas.

Muestra	Almidón (%p/p)	Glicerol (%p/p)	Sorbitol (%p/p)
TPS	100	0	0
TPS-g	66,6	33,3	0
TPS-s	66,6	0	33,3

Tabla 1: Composiciones en base seca de las muestras obtenidas

Las caracterizaciones mediante DRX de las películas se realizaron en un difractor PANalytical X'PERT PRO, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), una tensión del generador de 40 kV y una corriente de 40 mA. El perfil de difracción se detectó de 5 a 60° a una velocidad de barrido de 2°/min. Mediante los difractogramas se determinó la cristalinidad relativa (X_c) de las películas, como el cociente entre el área cristalina y el área total.

El TGA fue realizado en un TG-50 Shimadzu, en atmósfera de nitrógeno, a 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 700°C. A partir de este análisis se determinó la temperatura de máxima velocidad de degradación, T_d , como el máximo del pico de la curva de derivada de pérdida de masa (DTGA).

Los ensayos en tracción uniaxial de las películas preparadas en este estudio se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una máquina de ensayos universales INSTRON con celda de carga de 1000 N. Se utilizaron probetas rectangulares de 1 cm x 7 cm, aplicando una velocidad de travesa de 1 mm.min⁻¹. El ensayo se realizó por quintuplicado.

Los ensayos de permeación al vapor de agua (WVP) se realizaron según la norma ASTM E 96-95 en una cámara de humedad a 20°C y 64,5% de humedad relativa (HR). Las películas se colocaron en celdas de permeación cilíndricas, conteniendo CaCl_2 anhidro en el interior. El transporte del vapor de agua se determinó a partir de la ganancia de peso de la celda de permeación con el tiempo. La permeabilidad al vapor de agua (WVP) fue determinada por la Ecuación 1:

$$\text{WVP} \left(\frac{\text{g}}{\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{Pa}} \right) = \frac{\text{WVTR}}{S \cdot (R_2 - R_1)} \cdot d \quad (1)$$

donde S es la presión de saturación del vapor de agua (Pa) a la temperatura del ensayo (20°C), R_1 es la HR dentro de la celda ($R_1=0$), R_2 es la HR dentro de la cámara ($R_2 = 64.5\%$) y d es el espesor de la película (m). Cada valor de WVP reportado es el promedio de al menos tres repeticiones.

Resultados

Los materiales plastificados TPS-g y TPS-s resultaron más cristalinos que el almidón solo, de acuerdo con los valores calculados a partir de los difractogramas obtenidos mediante DRX, y listados en la Tabla 2. Esto puede ser debido a la retrogradación en presencia del poliol, una vez obtenida la gelatinización completa del almidón.

Muestra	T_d (°C)	X_c (%)	WVP (g/s*m*Pa)*10 ¹¹
TPS	318	0,3	18
TPS-g	319	8,8	52
TPS-s	328	16,2	4

Tabla 2: Resultados de TGA, DRX y permeación de las películas de TPS

Se observó un aumento en la permeación al vapor de agua cuando se añadió glicerol a la película (Tabla 2), mientras que la permeación disminuyó con la adición de sorbitol, en comparación con la película plastificada únicamente con agua. En general, el agregado de plastificantes de bajo peso molecular aumenta el espacio libre, lo que facilita la difusión del agua a través de las películas. Sin embargo, la fuerte interacción entre el almidón y el sorbitol, con mayor contenido de oxhidrilos, podría ser el causante de la disminución de la permeación del vapor de agua. Esto sumado al aumento del porcentaje de cristalinidad que se observó con el agregado de sorbitol al almidón.

Las curvas de derivada de pérdida de masa (DTGA) se presentan en la Figura 1, donde también se indica la T_d de cada formulación. Se observó que el TPS-s posee una mayor resistencia térmica en comparación al TPS, ya que mostró un mayor valor de T_d , mientras que el agregado del glicerol no produjo cambios significativos en la resistencia térmica del almidón termoplástico.

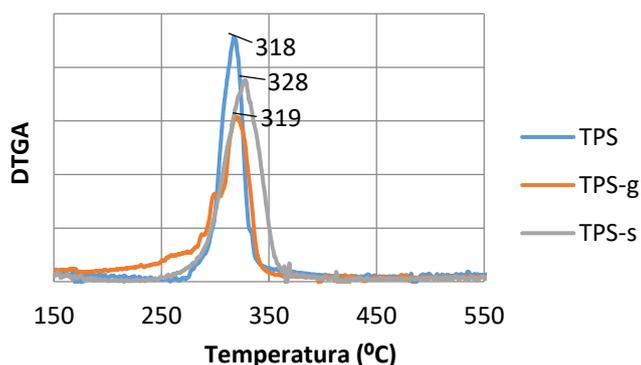


Figura 1: Derivada de la pérdida de masa de las muestras.

En la Figura 2 se muestran las curvas obtenidas a partir de los ensayos de tracción uniaxial para las películas estudiadas. El TPS presenta un comportamiento frágil, con un mayor módulo y menor elongación que las muestras plastificadas. La adición de sorbitol o glicerol tiene un efecto significativo en la respuesta, aumentando la elongación a la rotura de las películas y disminuyendo el módulo y la tensión máxima en tracción. Se observa que este efecto es más pronunciado en el caso de TPS-g, lo que estaría de acuerdo con la menor cristalinidad (X_c) en comparación con la película plastificada con sorbitol.

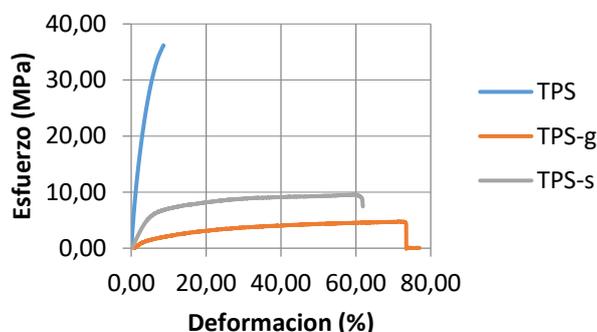


Figura 2: Curvas de tracción uniaxial de las muestras

Conclusiones

Fue posible obtener películas de almidón termoplástico mediante el uso de glicerol y sorbitol como plastificantes, mediante el método de "casting". Se observó que la adición de sorbitol al almidón mejora la estabilidad térmica del material y aumenta el grado de cristalinidad, con respecto al agregado de glicerol. Esto es debido posiblemente a una mayor interacción del sorbitol con el almidón, por el mayor contenido de grupos oxhidrilos. Esto también resulta en una disminución de la permeación del vapor de agua, sin afectar significativamente las propiedades mecánicas del material. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, el TPS-s sería la formulación más adecuada para ser utilizada potencialmente como material que forme parte de un envase para alimentos.

Referencias

1. Gonzalez-Seligra, P. et al. (2017). Influence of extrusion process conditions on starch film morphology, *LWT*, 84, 520-528, doi:10.1016/j.lwt.2017.06.027
2. Volpe, V. et al. (2018), Use of sunflower seed fried oil as an ecofriendly plasticizer for starch and application of this thermoplastic starch as a filler for PLA, *Industrial Crops & Products* 122, 2018, 545-552. doi:10.1016/j.indcrop.2018.06.014
3. Martinez Villadiego, K. et al. (2022). Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A Review, *J. Polym. Environ*, 30, 75–91, doi:10.1007/s10924-021-02207-1.