

EFFECTO DE LA HUMEDAD RELATIVA SOBRE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y LAS PROPIEDADES VISCOELASTICAS DEL ALMIDON TERMOPLÁSTICO

M. L. Méndez-Hernández, C. Tena-Salcido, F. J. Rodríguez-González*

Centro de Investigación en Química Aplicada., Blvd. Enrique Reyna No.140 Saltillo, Coah. 25100 México

* fcordz@polimex.ciqa.mx, mendezhm@posgrado.ciqa.mx, tenasc@posgrado.ciqa.mx.

Abstract- Los materiales a base de almidón poseen pobres propiedades mecánicas y son susceptibles a la humedad. En este trabajo se investigó el efecto que ejerce la humedad relativa (HR) durante la exposición a distintos periodos de tiempos sobre la estructura cristalina (retrogradación) y las transiciones térmicas y viscoelásticas del almidón termoplástico(ATP). La difracción de rayos X de muestras condicionadas a 0% HR muestra los cristales producidos por la complejación entre la amilosa y los lípidos. A tiempos largos de acondicionamiento y HR elevadas disminuye la intensidad de los picos de los complejos amilasa-lípidos y, además, se observa la aparición de picos a 18° y 23° (2 θ), característicos de los cristales de retrogradación del almidón. En las pruebas dinámico-mecánicas se observan los efectos de plastificación del agua y retrogradación de las cadenas de almidón. A tiempos cortos y altas HR se percibe una reducción sustancial del modulo elástico, mientras que en el caso de tiempos largos se ve un aumento en el modulo elástico producido por el reordenamiento de las cadenas de almidón.

Introducción

La elaboración de compuestos a partir de almidón, resulta de interés para la industria del plástico debido a que es un recurso renovable, biodegradable y de muy bajo costo. [Rodríguez, 2003a, Bikiaris, 1998, Biresaw, 2000]. Sin embargo estos materiales poseen pobres propiedades mecánicas y son susceptibles a la humedad. En este trabajo se investigó el efecto que ejerce la humedad relativa (HR) durante la exposición a distintos periodos de tiempo sobre la estructura cristalina (retrogradación) y las transiciones térmicas y viscoelásticas del almidón termoplástico(ATP).

Sección Experimental

Se utilizó almidón de maíz (Corn Products International) compuesto por 27% amilosa y 73% de amilopectina, glicerina como plastificante (Productos Químicos de Saltillo) y agua destilada. La suspensión se preparó con una relación de almidón / glicerina / agua, de 48.5 : 27.5 : 24. El proceso fue similar al usado Rodríguez y col. [2003]. El ATP se obtuvo en proceso de una etapa en un sistema de extrusión doble husillo ZSK30 con 5 zonas, tal como el mostrado en la figura 1. El material fue extruído a través de un dado rectangular de 40 X 3mm. Las temperaturas de proceso para las primeras zonas fueron de 100 a 110°C y de la zona 4 hasta el dado de 150°C, la velocidad del tornillo fue de 325rpm. Las muestras se guardaron en bolsas y se almacenaron a 0% HR para reducir la absorción de humedad. Posteriormente las tiras de ATP se cortaron y acondicionaron a 50, 75 y 90% HR y se tomaron muestras a diferentes tiempos para evaluar la ganancia en peso y para evaluación de propiedades dinámico-mecánicas (DMA) y cambios en cristalinidad (Difracción de Rayos X).

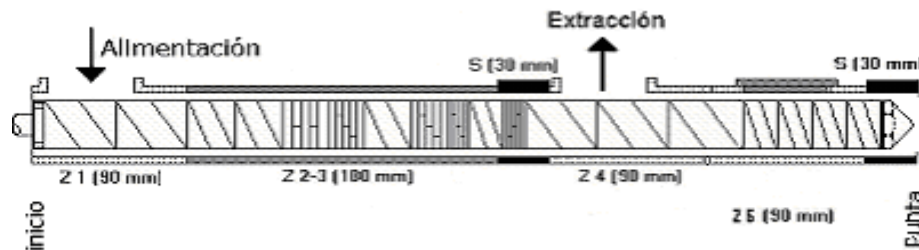


Figura 1. Extrusor doble husillo ZSK30 utilizado para la preparación de ATP

Ganancia en Peso periodo largo de exposición

Las muestras de ATP (1 x 1cm) se secaron en una estufa a vacío a 110°C durante 24 horas, después se colocaron en cámaras de acondicionamiento a 50%, 75% y 90% HR, respectivamente, con soluciones acuosas de glicerina según la norma ASTM D 5032-97. La ganancia en peso (GP) se determinó mediante la siguiente ecuación $GP = 100 \times (PF_m - PI_m) / PI_m$ en donde PF_m es el Peso final de la muestra y PI_m es el Peso inicial de la muestra.

Rayos X

Para determinar la presencia de estructuras cristalinas en las muestras de ATP mediante Rayos X se utilizó el equipo Siemens que operó a 30kV, 25mA y con ángulo de barrido (2θ) de 5° a 30° en 0.6° /min. Las muestras de ATP (4 x 1.5 x 0.3cm) se acondicionaron a 50%, 75% y 90% HR en periodos cortos de 3, 6 y 9 días, fueron pulverizadas criogénicamente y liofilizadas.

Análisis Dinámico Mecánico

Se empleó un equipo DMA2980 TA Instruments, modo de operación multifrecuencia, utilizándose la mordaza dual Cantilever. Las muestras de ATP (4 x 1.5 x 0.3cm) se analizaron de la siguiente manera: un barrido de temperaturas de 30 a 150°C (5°C/min), frecuencia 1Hz y amplitud 2 micrómetros.

Resultados y Discusión

El almidón es un material altamente higroscópico debido a la gran cantidad de grupos hidroxilos presentes en los anillos glucosídicos [Danjaji,2002]. La figura 2 muestra la ganancia en peso relativo en función del tiempo de acondicionamiento. Tal como se observa, la velocidad de absorción de agua es mayor durante las primeras 24 horas, al transcurrir el tiempo la absorción de agua es más lenta hasta lograr el equilibrio en aproximadamente 5 días de exposición.

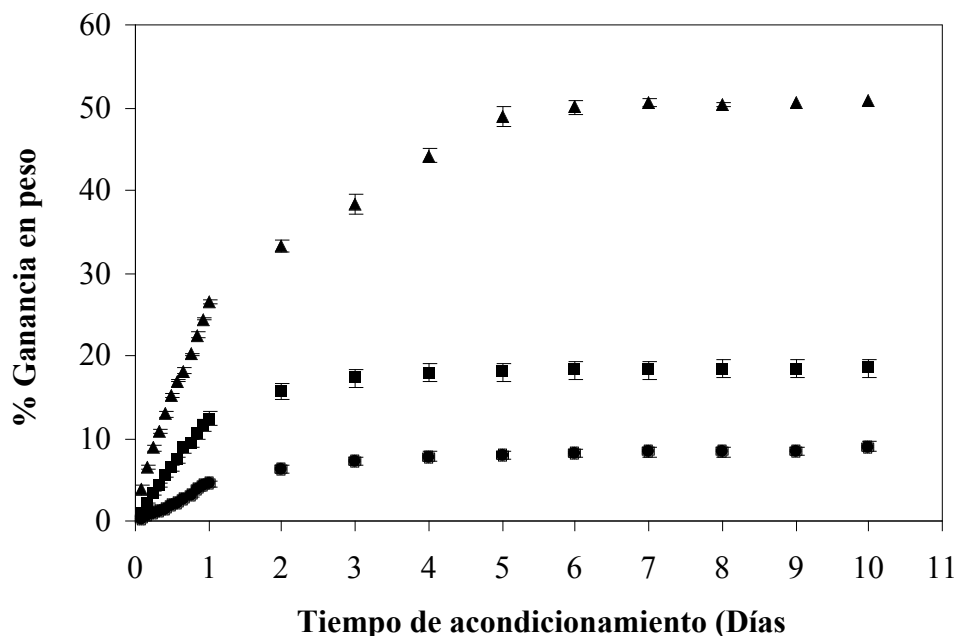


Figura 2. Porcentaje de ganancia en peso en función del tiempo de acondicionamiento para ATP de maíz expuestas a HR diferentes. 50%(♦), 75%(■) y 90%(▲).

La HR también afecta la velocidad absorción y el % de ganancia en peso de agua. Las muestras de ATP expuestas a diferentes HR presentaron incrementos de peso al equilibrio de 9%, 19% y 51%, para 50%, 75% y 90% HR, respectivamente.

Difracción de Rayos X

El almidón nativo exhibe diferentes estructuras cristalinas dependiendo de su origen Botánico [Cagiao, 2003]. La muestra original de ATP (o días s/a), presenta picos a 13° y 20° (2θ) relacionados con cristales de tipo Vh asociado a la complejación de amilosa – lípidos [Della Valle, 1998; Walia, 2000; Lionetto, 2001; Cagiao, 2003]. Al exponer las muestras de ATP a 50% HR no se observan cambios con respecto a la muestra original después de 6 días de acondicionamiento y solo ligeros cambios a 18° y 23° (2θ). altas se percibe la formación de cristales debido al fenómeno de retrogradación y a una completa gelificación [Farhat, 2000]. En los difractogramas a 50% y 90%HR los A 50%HR para 6 y 9 días, no se distingue señal de retrogradación, ya que este fenómeno es lento debido a la amilopectina llegando a un punto en el que solamente depende del tiempo, tal como se observa a 90%HR en donde a 0 y 3 días no hay indicios de retrogradación sin embargo a 6 y 9 días se presenta

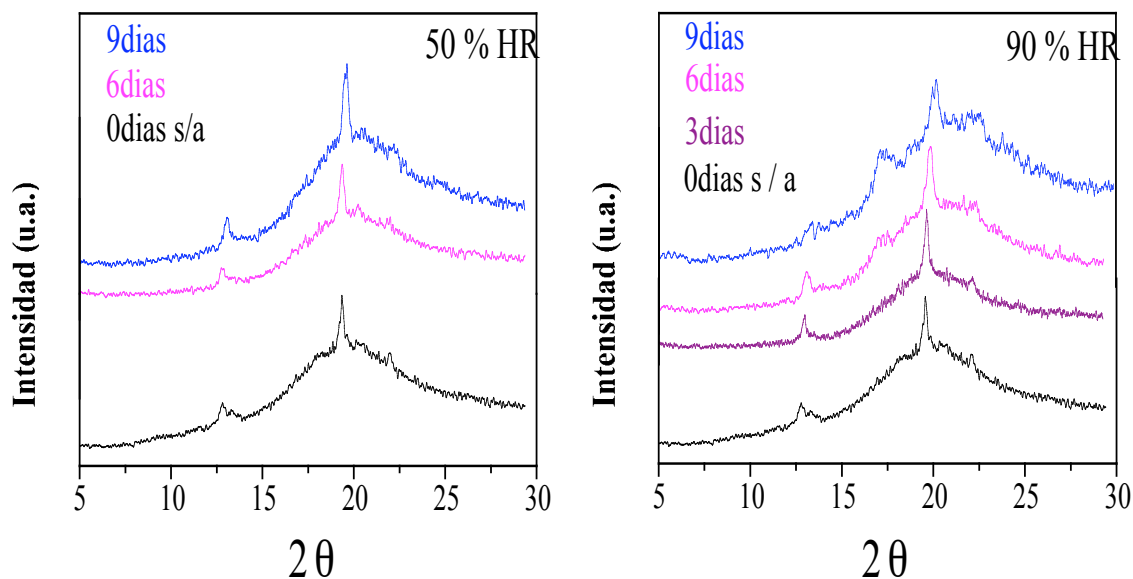


Figura 3.- Difracción de Rayos X de ATP de maíz a 3, 6 y 9 días de acondicionamiento a: a) 50% y b) 90% HR. La curva en la base de las gráficas representa el ATP antes del acondicionamiento.

Análisis Dinámico Mecánico

El análisis dinámico mecánico ha sido utilizado para obtener información acerca del mecanismo de relajación durante el proceso de retrogradación [Demirgöz, 2000]. Se observa que a 50%HR los módulos de almacenamiento (G') a 0, 3 y 6 días, llegan al mismo valor a temperaturas altas, excepto a 9 días. También para 50%HR se aprecia que G' disminuye conforme la temperatura y el tiempo de exposición a HR se incrementan, lo cual indica que el fenómeno de plastificación se está llevando a cabo. El módulo de almacenamiento puede ser útil para medir tanto el fenómeno de plastificación que proporciona suavidad al material como el proceso de retrogradación. A 90%HR para 0, 3 y 6 días, G' mantiene la misma tendencia que la observada a 50%HR, disminuye con respecto a la temperatura y tiempo de exposición. Sin embargo a 9 días el módulo aumenta debido a que empieza a exhibirse el proceso de retrogradación.

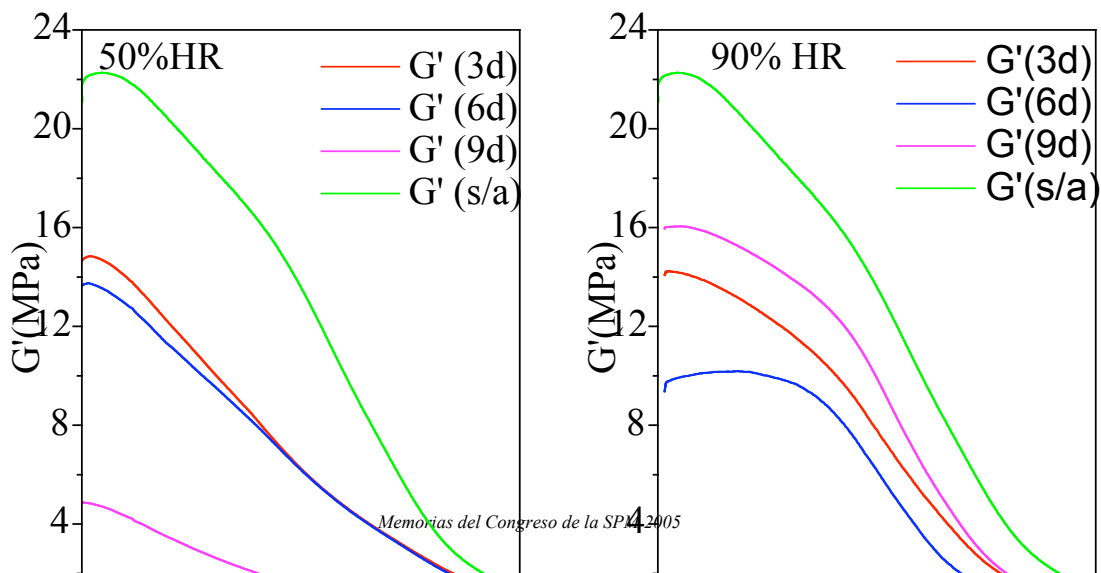


Figura 4. Análisis dinámico mecánico de ATP de maíz a 50% y 90% HR a 3, 6 y 9 días de exposición y a 0 días sin acondicionamiento

Conclusiones

Se llevaron a cabo estudios de absorción de agua para ATP de maíz hasta llegar a un equilibrio que fue al quinto día de exposición. A contenido de humedad (90%HR), se observó que la ganancia en peso fue mayor en comparación a las demás muestras acondicionadas a 50 y 75%HR. Las muestras acondicionadas a 50 y 90%HR se analizaron por difracción de rayos X y análisis dinámico mecánico.

El análisis de rayos X ha demostrado ser una técnica útil para comprobar la presencia de cristales correspondientes a la retrogradación a humedades relativa mayores (>50%HR). Se advierte que el fenómeno de retrogradación es función del tiempo y HR tal como se observa a 90%HR.

El análisis dinámico mecánico es una herramienta eficaz para monitorear el cambio en las propiedades mecánicas y el proceso de relajación macromolecular que ocurre durante la retrogradación. Para 50%HR y 90%HR a 0, 3 y 6 días, se aprecia que G' disminuye conforme la temperatura y el tiempo de exposición a HR se incrementan, lo cual indica que el fenómeno de plastificación se está llevando a cabo. Sin embargo a 9 días a 90%HR, el módulo aumenta debido a que empieza a exhibirse el proceso de retrogradación.

Bibliografía

BIKIARIS D., PRINOS J., KOUTSOPOULOS K., VOUREUTZIS N., PAVLIDOU E., FRANGIS N. Y PANAYIOTOU C., (1998), *Polymer Degradation and Stability* 59:287 – 291, Elsevier Science Limited.

BIRESAW G., AND CARRIERE C. J., (2000), *Polymer Preprints* 41: (1) 64 – 65.

CAGIAO M. E., BAYER R. K., RUEDA D. R. BALTA-CALLEJA F. J., (2003), *Journal of Applied Polymer Science*, 88: 17 – 21.

DANJAJI I. D., NAWANG U. S. ISHIAKU H., MOHD Z. A. M. (2002), *Polymer Testing* 21: 75 – 81.

DELLA VALLE G., BULEON A., CARREAU P. J., LAVOIE P. A. AND VERGNES B., (1998), *J. Rheol.*, 42(3): 507 – 525.

DEMIRGÖZ D. ELVIRA C. MANO J. F. , (2000), *Polymer degradation and Stability.*, 70: 161 – 170.

FARHAT I. A., BLANSHARD J. M. V., MITCHELL J. R., (2000), *Biopolymers.*, 53: 411 – 422

LIONETTO F. MAFFEZZOLI A. FARHAT I. A. MITCHELL J. R., (2001), *A multi-technique approach to the monitoring of the wheat starch recrystallization during ageing.*

RODRIGUEZ-GONZALEZ F. J., VIRGILIO N., RAMSAY B. A., FAVIS B. D., 2003, *Adv. Polym. Technol.*, 22(4): 297-305.

SOUZA ROBERTA C. R., ANDRADE CRISTINA T., (2002), *Adv. Polym. Technol.*, 21(1): 17-24.

WILLET J. L., DOANE W. M., (2002), *Polymer* 43: 4413 – 4420.

WALIA, P. S., LAWTON, J.W., SHOGREN, R.L., FELKER, F.C. (2000), *Polymer*, 41: 8083-8093.