

Metodología para la caracterización termo-mecánica de películas plásticas biodegradables

Methodology for the thermo-mechanical characterization of biodegradable plastic films

Ricardo Mendoza Quiroga¹, Wilmer Velilla Díaz².

1, 2 - Magister en Ingeniería, Ingeniería Mecánica. Profesor de Tiempo Completo. Universidad Autónoma del Caribe.
Grupo de Investigación en Materiales, Procesos y Tecnologías de Fabricación,
rmendoza@uac.edu.co

Recibido 03/11/2010, Aceptado 03/05/2011

RESUMEN

La tendencia actual en los materiales de ingeniería en el área de polímeros es el uso de plásticos biodegradables obtenidos a partir de recursos renovables. Sin embargo, estos han sido desarrollos de empresas con políticas de investigación, desarrollo e innovación (I+D+i) que prefieren tener bajo confidencialidad los materiales ligados al procesamiento de películas plásticas, y sus propiedades. En este artículo se describe la metodología experimental para determinar los componentes de una película plástica biodegradable a través de análisis infrarrojo (FTIR), y la caracterización de sus propiedades termo-mecánicas determinados a partir de ensayos de calorimétrica diferencial de barrido (DSC) y ensayos de tensión.

Palabras clave: Plásticos biodegradables, Análisis infrarrojo (FTIR), Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

ABSTRACT

Biodegradable plastics made from renewable resources are the current trend in materials engineering in the field of polymers. However, companies have been made those developments focus on research, development and innovation (R&D+i) policies. These companies would rather have in confidence the materials related to the processing of plastic films and their properties. This paper describes the experimental methodology to determine the components of a biodegradable plastic film by spectroscopy infrared (FTIR), and the characterization of thermal and mechanical properties determined by differential scanning calorimeter (DSC) and tensile test.

Key words: biodegradable plastics, infrared spectroscopy(IR), differential scanning calorimetry (DSC).

1. Introducción

Día a día los polímeros biodegradables se han convertido en una gran alternativa como sustituto de los polímeros sintéticos. De esta manera, la contaminación producida por el desecho de plásticos se ha ido disminuyendo notablemente, convirtiendo aquellos materiales amigos del ambiente como una nueva opción en diferentes aplicaciones.

Uno de los polímeros biodegradables más prometedores para este propósito, es el almidón termoplástico (TPS), debido a su bajo costo, abundancia de materias primas y facilidad de procesamiento [1]. El almidón es quizás el polímero natural más importante que existe y es la mayor fuente de energía obtenida de biomasa. El almidón se encuentra en las semillas de cereales (maíz, trigo, arroz, sorgo), en tubérculos (papa), en raíces (yuca, batata, arrurruz), en semillas de leguminosas (frijoles, lentejas, guisantes), frutas (bananas y manzanas y tomates verdes), troncos (palma sago) y hojas (tabaco).

El almidón, procesado como termoplástico, ha venido implementándose en la producción de plásticos biodegradables, debido a su alta disponibilidad y bajo costo [1]. Durante su producción debe mezclarse con un plastificante y someterse a un procedimiento desestructuración para ser procesado por inyección, moldeo por soplado [1] y extrusión [2]. La desestructuración del grano implica una modificación total de la estructura granular nativa del almidón, suceso que se da en un proceso termomecánico, obteniendo una nueva fase amorfa homogénea [3], [4]. La desestructuración se puede realizar en un mezclador interno o en una extrusora de tornillo, aplicando el trabajo termomecánico requerido para formar la matriz amorfa de TPS.

El soplado de película es un método usado comúnmente en la transformación de plásticos para producir laminas delgadas. En este procedimiento se extruye un tubo de pared delgada y luego es expandido incrementando la presión interna del tubo. Se han obtenido limitaciones en la tenacidad del fluido cuando se mezcla el almidón TPS a altas temperaturas. Las limitantes más considerables son sus reducidas propiedades mecánicas (comparadas con los plásticos tradicionales) y la pobre resistencia al agua y a la humedad [2]. Algunas investigaciones han obtenido buenos resultados mezclando el almidón TPS con polímeros sintéticos tales como poliéster o alcohol de polivinilo [5].

La presente investigación se realiza para identificar los componentes de una película plástica biodegradable comercial y sus propiedades termo-mecánicas.

2. Experimentación

2.1 Materiales y Métodos

Se ha obtenido una película biodegradable de fabricante BASF-Alemania conocido comercialmente como Ecovio. La caracterización de estas es basada en la determinación de su composición química, las propiedades térmicas y las propiedades mecánicas.

2.2 Metodología

- **Análisis infrarrojo (FTIR)**

El análisis infrarrojo permite conocer los grupos funcionales de compuestos orgánicos. A través de esta técnica se puede interpretar el espectro y compararlo con bases de datos especializadas para determinar la presencia de grupos funcionales definidos en la estructura molecular [6].

Una muestra de la se extiende sobre un disco de cloruro de sodio. Luego se purga el dióxido de carbono de la cámara y se realiza la medición en un espectrómetro IR. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrofotómetro infrarrojo Met 550 (Bruker, Inglaterra) equipado con un detector DTGS (sulfato de triglicina deuterada).

2.3 Medición de Propiedades

- **Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas son medidas con el módulo de elasticidad, la resistencia a tensión y la elongación del material obtenidas a partir del ensayo de tracción en la máquina Universal de Ensayos Instron 5586, siguiendo el procedimiento del ensayo para películas delgadas de la norma ASTM D882.

Se conformaron probetas de 120µm de espesor, 180mm de largo y 25,4mm de ancho, teniendo a una distancia entre mordazas de 125mm. La velocidad de ensayo fue determinada en 12,5mm/min. Los resultados son promedios de 5 mediciones.

- **Propiedades Térmicas**

Las propiedades térmicas como la temperatura de fusión, la temperatura de cristalización y la temperatura de transición vítrea se pueden obtener al realizar un ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a la muestra, para la cual se utiliza un calorímetro TA Instruments DSC Q100 utilizando la metodología planteada en la norma ASTM 3418.

Las muestras de aproximadamente 10mg se colocan en cápsulas de aluminio. Se realiza un borrado térmico calentando hasta 200°C, a una velocidad de 10°C/min; luego se hace un enfriamiento hasta -50°C a una velocidad de 5°C/min; y por último se vuelve a calentar hasta 200°C a una velocidad de 10°C/min. Los experimentos se realizan en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50ml/min.

3. Resultados y discusión

3.1 Análisis infrarrojo (FTIR)

El análisis de FTIR permite identificar picos y bandas de transmitancia representativas para diferentes elementos estructurales. La figura 1 muestra el espectro IR de película plástica biodegradable.

En la tabla 1 se encuentra resumido el resultado del análisis del espectro para el material en estudio. Las bandas de transmitancias son contrastados con tablas de identificación de compuestos orgánicos [7]. De manera particular, se analiza el pico a 1650 cm⁻¹ el cual representa la flexión OH de un polímero higroscópico, y la banda de transmitancia entre 1060 y 990 cm⁻¹, es característica de los polisacáridos y es atribuida a las deformaciones de tensión del C-O-C y flexión del OH.

Los resultados arrojan fuertemente una representación de amilosa y amilopectina, moléculas características de almidones. La relación de las absorbancias a 990 cm⁻¹ representa el orden en los almidones, y la banda de 1060 cm⁻¹ está relacionada con el componente amorfo. El almidón está compuesto por dos biopolímeros de α D-glucosa

Tabla 1. Resultado obtenido por análisis IR
Table 1. IR analysis results.

Muestra	Comentarios
3700-3020	Estiramiento grupo OH
2960	Enlace alquilo, metilo (CH)
2890	Enlace alquilo, metino (CH)
1800-1680	Enlace cetona/aldehído (C=O)
1650	Flexión OH del agua
1480-1320	Enlace alquilo, metileno (CH)
1390	Enlace alquilo, metilo (-CH ₃)
1360	Enlace alquilo, metilo (-CH ₃)
1310	Enlace alquilo, metilo (-CH ₃)
1220-1160	Enlace éter, aromático (CO)
1060-990	Enlace alcohol, aromático (CH ₂ OH)
930	Vibración grupo OH
880	Enlace éter, aromático (C-O-C)
720	Enlace alcano (C-CH ₂ -)

(D- hace referencia a la orientación hacia la derecha del grupo -OH quiral más alejado del grupo carbonilo, que es el doble enlace carbono-oxígeno C=O): amilosa y amilopectina [8]. La amilosa es una molécula lineal compuesta enteramente por enlaces α-1-4 D-glucopiranosas, aunque se presentan algunas ramificaciones en este polímero; mientras la amilopectina es altamente ramificada compuesta por cadenas cortas α-(1-4) glucan conectadas entre ellas por ramificaciones de enlace α-(1-6) [9], [10]. La figura 2 muestra la estructura de la amilosa y la amilopectina.

Figura 1. Espectro FTIR de película plástica biodegradable.
Figure 1. FTIR spectrum of biodegradable plastic film.

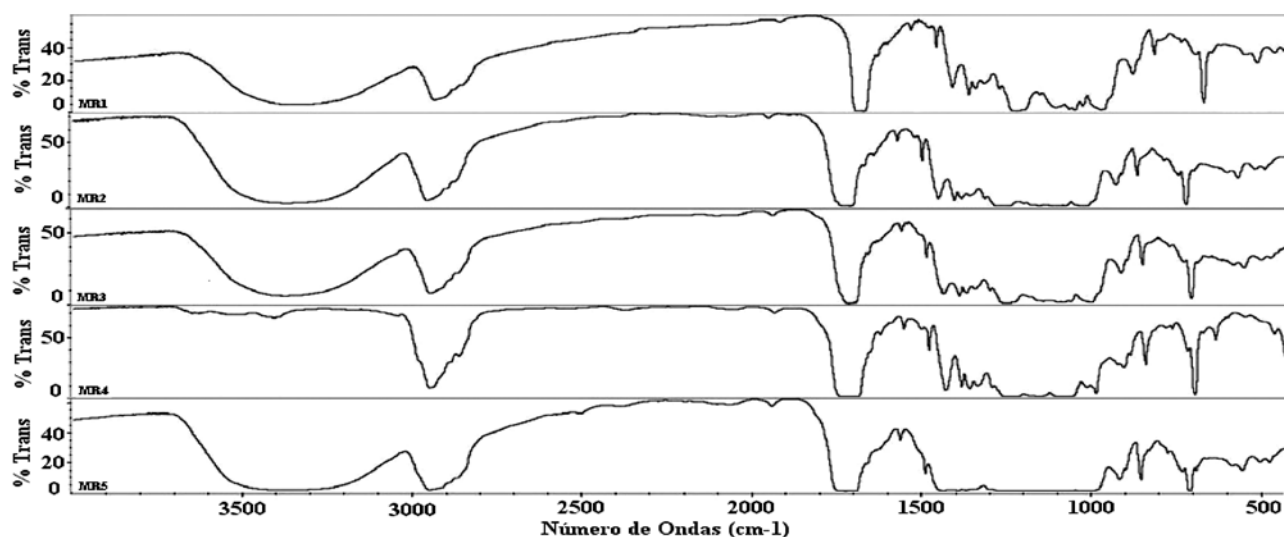
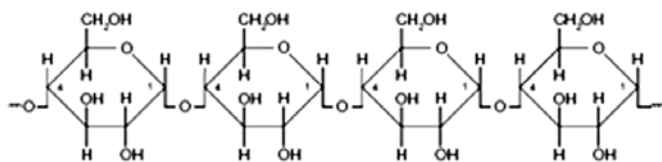
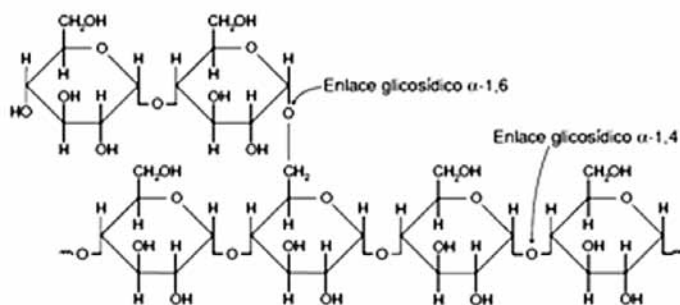


Figura 2. Representación de moléculas características de almidones.

Figure 2. Representing characteristics of starch molecules) [11].



Amylose (amylose).



Amylopectina (amylopectin).

La literatura reporta que para fabricar almidón termoplástico (TPS) se requiere de un medio plastificante como glicerol, urea, etanolamina, sorbitol entre otros [1], [2]. Para determinar el plastificante se identifican la molécula base de cada uno de estos (ver figura 3), y se comparan con los resultados arrojados por el espectro IR.

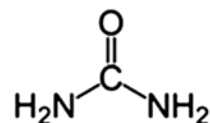
El espectro no muestra presencia de nitrógeno en la película de referencia por lo que se descarta el uso de urea o etanolamina como plastificante. Mientras que la presencia de enlaces OH y CH₂OH muestran indicios que puede tratarse de glicerol o sorbitol. Por otro lado, el material de referencia exhibe presencia de grupos funcionales C=O y -CH₂ referentes a poliésteres. Sin embargo, la ausencia de grupos CH₂ permite descartar los polietilén tereftalato (PET), policaprolactona (PCL), polibutilén tereftalato (PBT) o polietilén naftalato (PEN). Se reduce la probabilidad a dos tipos de poliéster: poliácido láctico (PLA) o polihidroxialcanoatos (PHAs). Sin embargo, los PHAs poseen un grupo funcional -CH₂C=O ausente en el FTIR. Por tal razón se concluye que el PLA es el poliéster representado por los grupos funcionales detectados alrededor de 1800 cm⁻¹ y 1300 cm⁻¹.

El poliácido láctico es obtenido por polimerización del monómero ácido láctico, que a su vez proviene de la fermentación del almidón de maíz. El PLA es un polímero lineal alifático termoplástico [12], que posee alta resis-

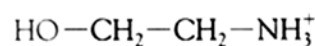
tencia mecánica y biodegradabilidad. Martin & Avérous [13] reportan que en el desarrollo de plásticos biodegradables existe una gran tendencia al uso de mezclas de PLA con almidones, el cual permite reducir su costo y aumentar su elasticidad sin perjudicar su característica biodegradable y propiedades mecánicas.

Figura 3. Representación de moléculas características de los plastificantes.

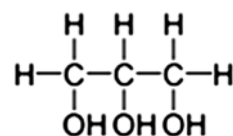
Figure 3. Representing characteristics of the plasticizer molecules).



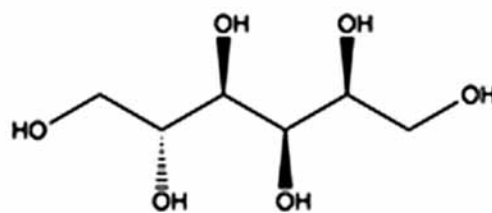
a) urea (urea)



b) etanolamina (ethanolamine)



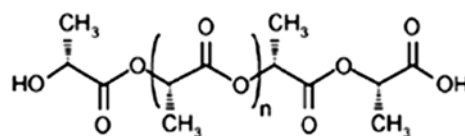
c) glicerol (glycerol)



d) sorbitol (sorbitol)

Figura 4. Representación de la molécula de poliácido láctico - PLA.

Figure 4. Representing characteristics of the polylactid acid - PLA).



3.2 Propiedades Mecánicas

El material en estudio fue sometido al ensayo de tensión según la norma ASTM D882 para películas poliméricas.

El módulo de elasticidad, la resistencia máxima y la elongación a la falla se muestran en la tabla 2, en comparación en el polietileno de baja densidad (PEBD) utilizado comúnmente en películas plásticas [10] y mezclas con almidón de maíz termoplastificado TPS/PLA [12]. Aunque se observan valores relativamente menores, son apropiadas para el uso en películas plásticas y el beneficio es proporcionado con el tiempo de degradación del material dado en unos pocos meses después de ser puesto en compostaje, mientras el PEBD puede tardar cientos de años para descomponerse. La gran diferencia en la propiedad de elongación entre el material en estudio y las muestras TPS/PLA estudiadas por Martins & Avérours, puede ser explicada por el comportamiento que exhibe las mezclas al utilizar glicerina como plastificante, aumentando hasta 700% la elongación a la falla [14].

Tabla 2. Propiedades mecánicas del material de referencia (desviación estándar es dada en los paréntesis).

Table 2. Mechanical properties of the reference material (standard deviation is given in parentheses)).

Material	Modulo de Tensión [MPa]	Esfuerzo Máximo [MPa]	Elongación a falla [%]
Muestra ECOVIO-BASF	137,89 (2,25)	6,96 (1,44)	210,04 (15,14)
TPS/PLA 75/25	378 (38)	4,8 (2.0)	5,7 (1.8)
100% PLA	2050 (44)	68.4 (1.1)	9.4 (1.4)
PEBD	400 (-)	12 (-)	600 (-)

3. Propiedades Térmicas

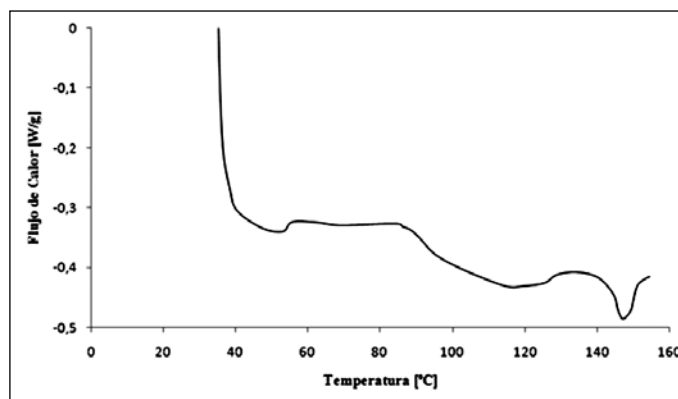
El ensayo de calorimetría fue realizado para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m). En la figura 4 se puede observar la curva DSC para el material en estudio, en la que se puede determinar las claramente la temperatura de transición vítrea en 101,25°C, la temperatura de cristalización en 134,25°C y la de fusión en 146,16°C.

Para mezclas TPS/PLA y PLA puro, se han obtenido temperaturas de transición vítrea (T_g) entre 47°C hasta 53°C para mezclas y 58°C para 100% PLA; la temperatura de fusión (T_m) se encuentra entre 139°C hasta 148°C en mezclas y 152°C para PLA puro [12]. Comparando con la muestra en estudio, la temperatura de trabajo del plástico es superior, permitiendo incrementar el uso en aplicaciones con mayor demanda. Además, la temperatura de fusión se encuentra en el rango de las mezclas TPS/PLA evaluadas por

Martin y Avérous [13], lo que da un fuerte indicio de correspondencia a una mezcla almidón y poli-ácido láctico.

El resultado obtenido por el DSC permite calcular el calor específico del material. Para el material en estudio se determinó su calor específico 1,853 J/gK (calculado por software: Universal V4.5A TA Instruments), mientras para el PEBD es cercano a 2200 J/gK [14], lo que indica que el plástico biodegradable requiere de menos calor para elevar su temperatura.

Figura 5. Resultado DSC para el material de referencia. **Figure 5.** Reference material DSC result).



4. Conclusiones

- Las metodologías experimentales son determinantes a la hora de identificar y caracterizar productos. Por tal razón, se debe tener un procedimiento estándar que permita identificar y evaluar las propiedades termo-mecánicas. La metodología presentada es adecuada para establecer puntos de partida en la evaluación de películas plásticas biodegradables existentes y la comparación con futuros desarrollos.
- Los resultados FTIR muestran espectros de grupos funcionales característicos presentes en el material de estudio, permitiendo identificar estructuras químicas propias de los materiales. De esta manera, se identificó la presencia de almidón en el material. Con los resultados de las propiedades mecánicas y térmicas del material en estudio, se confirma la hipótesis que la película biodegradable contiene una mezcla de poli-ácido láctico (PLA) y almidón plastificado con glicerina y poliácido láctico (PLA).
- Las propiedades de la película plástica biodegradable objeto de estudio mostro un buen comportamiento mecánico, aunque relativamente por debajo del polietileno de baja densidad (PEBD) y las mezclas TPS/PLA hasta ahora desarrolladas. Sin embargo, el beneficio se

obtiene en su menor tiempo de degradación después de ser puesto en compostaje, mientras el PEBD puede tardar cientos de años.

- Las pruebas de calorimetría permiten comparar la procesabilidad del plástico biodegradable con el PEBD, obteniendo un alto nivel de compatibilidad del procesamiento. Sin embargo, se pudo establecer que el gasto energético durante el procesamiento del plástico biodegradable es relativamente menor, justificado en el menor calor específico y la estructura amorfa del polímero.
- El procedimiento establecido en esta investigación, permitirá establecer un punto de partida para iniciar el estudio comparativo de películas plásticas biodegradables, y analizar la factibilidad del desarrollo de estos productos a nivel nacional e internacional.

Referencias

- [1] Funke, U., Bergthaller, W. & Lindhauer, M. G. (1998) Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer degradation and stability*, 59, 293-296.
- [2] Thuwall, M., Boldizar, A., Righdahl, M. (2006). Extrusion processing of high amylose potato starch materials. *Carbohydrate Polymers* (in press).
- [3] Loomis, G-L., Hopkins, A.R. & George, E.R. (1993). Starch-Based materials. En C. Ching, D. Kaplan and E. Thomas (Eds.). *Biodegradable Polymers and Packaging* (pp 43 – 52). Lancaster, Pennsylvania, EE.UU: Technomic Publishing Company, Inc.
- [4] Van Soest, J.G & Vliegenthart, F.G. (1997) Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Trends in biotechnology*, 15, 208-213.
- [5] Halley P., Rutgers R., Coombs S., Ketterls J., Gralton J., Christie G., Jenkins M., Beh H., Griffin K., Jayasekara R. & Lonergan G. (2001). Developing biodegradable mulch films from starch-based polymers. *Starch/Starke*, 53: 362-367.
- [6] Pretsch E., Bühlmann P. & Affolder C. (2000). *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of spectral data*. 3rd ed. Berlín: Springer. 421p.
- [7] Rappoport, Zvi (1967). *Handbook of tables for organic compound identification*. 3rd ed. Chemical Rubber Co. Edition.
- [8] Smits, A. L. M., F. C. Ruhnau, J. F. G. Vliegenthart, and J. J. G. Van Soest (1998). Ageing of starch based systems as observed with FT-IR and solid state NMR spectroscopy. *Starch/Stärke*. 50: 478-48.
- [9] Buleón A., Colonna P., Planchot V., Ball S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*. 23:85-112.
- [10] Huang D.P., Rooney L.W. (2001). Starches for snack foods En: Lusas E.W., Rooney L.W. (eds.). *Snack Foods Processing*. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, Inc., pp.115-130.
- [11] MATBASE (2009). A leap forward in material data (Internet). Disponible en: <http://www.matbase.com/material/polymers/commodity/ldpe/properties> [Acceso: Agosto 05 de 2010].
- [12] Zhang, J. & Sun, X. (2005). Poly(lactic acid)-based bioplastics. In Ray Smith (Ed.) *Biodegradable polymers for industrial applications* (pp. 251-288).
- [13] Martin O. & Avérous J (2001). PLA: plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer* 42: 6209-6219.
- [14] Braz. J (2008) Antiplasticizing effect of glycerol and sorbitol on the properties of cassava starch films. *Journal of food technology*, v. 11, n. 3, p. 194-200.
- [15] Sevenou, O., S. E. Hill, I. A. Farhat & J. R. Mitchell (2002). Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. *Int. J. Biol. Macrom.* 3:79-85.