

Estudio térmico de mezclas de poli (vinil alcohol) y almidón de achira por calorimetría diferencial de barrido

Katherine Encalada Flores¹, Lauro Valle Álvarez^{1*}, José Chango Villacís¹
Escuela Politécnica Nacional -Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros, Ecuador¹
vladimir.valle@epn.edu.ec*

Resumen

En el afán de buscar una posible solución a la problemática ambiental de los plásticos tradicionales se plantó la elaboración de un material termoplástico biodegradable a partir de mezcla de poli (vinil alcohol), almidón de achira y etilenglicol. La investigación evaluó la influencia del etilenglicol en proporciones PVA: almidón de: 50:50, 60:40 y 70:30.

El procedimiento metodológico implicó una fase de integración de componentes con la cual se consiguió una mezcla homogénea que posteriormente fue sometida a moldeo por compresión con el objetivo de obtener láminas del material termoplástico. A partir de dichas láminas se realizó el estudio térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido.

Los resultados evidenciaron que el aumento de etilenglicol dentro de la mezcla contribuye a la disminución de la temperatura de transición vítrea. Finalmente, en esta etapa de la investigación, aún no se ha encontrado tendencias concluyentes de la relación PVA: almidón sobre el comportamiento térmico del material final.

Palabras clave: Material termoplástico, almidón, poli (vinil alcohol), Calorimetría Diferencial de Barrido.

Abstract

In order to find a possible solution to the environmental problems of traditional plastics, it has been proposed a biodegradable thermoplastic material from a blend of polyvinyl alcohol, achira starch and ethylene glycol. The investigation evaluated the influence of ethylene glycol in the PVA: starch ratios: 50:50, 60:40 and 70:30.

The methodological approach involved an integration phase to obtain a homogeneous mixture followed by a compression molding to get thermoplastic films on which thermal studies by Differential Scanning Calorimetry were conducted.

The results showed that increase of ethylene glycol in the mixture contributes to the decrease in glass transition temperature. Finally, it was not possible to find a conclusive trend of PVA: starch ratio on the thermal behavior of the final material.

Keywords: Thermoplastic material, starch, poly (vinil alcohol), Differential Scanning Calorimetry

Cómo citar este artículo: Encalada K, Valle L. y Chango J. (2015) Estudio térmico de mezclas de poli (vinil alcohol) y almidón de achira por calorimetría diferencial de barrido. CUMBRES, Revista Científica. 1(2) 49 - 54

Introducción

Los materiales poliméricos desempeñan un rol fundamental en la industria debido a que brindan propiedades de resistencia, ligereza y flexibilidad que los metales y cerámicos no siempre pueden ofrecer (Kutz, 2012). Sin embargo, el impacto ambiental causado por los plásticos tradicionales ha promovido el desarrollo de materiales sostenibles como es el caso de los biopolímeros y biocomposites (Soroudi y col., 2013). Dichos materiales se encuentran a la puerta de una extensa difusión en el mercado mundial, debido a que, su ámbito de aplicabilidad es cada vez más extenso. Proyecciones internacionales estiman que la producción mundial de bioplásticos será superior a 6 millones de toneladas para el 2017 (European Bioplastics, 2013). Dentro de la investigación y desarrollo de esta temática destaca la formulación de biopolímeros a partir de materias primas biodegradables de bajo costo y de amplia disponibilidad. En este sentido, los materiales con base en almidón constituyen un enfoque viable para obtener productos sostenibles y de potencial uso masivo (Gironès y col., 2012). Tomando en cuenta esta perspectiva, uno de los componentes de innovación más importante, constituye el uso de recursos naturales autóctonos de la región andina, como es el caso del almidón de achira (*Canna edulis*), el cual proviene de una planta de cultivo potencialmente extensible a grandes espacios de producción con reducido desgaste de los suelos (Barrera y col., 2004). En el Ecuador la producción de almidón de achira es; alrededor de 2.27 toneladas por hectárea, el mismo que presenta contenido de amilosa similar al de otros tubérculos como papa, mashua, melloco y superior al almidón de camote y yuca (Barrera y col., 2004).

Bibliografía especializada muestra un progresivo desarrollo de biopolímeros que incorporan almidones modificados, almidones termoplásticos (Yoon y col., 2012) (Wang y col., 2003), así como también mezclas de almidón con diferentes polímeros sintéticos tales como: poli(ácido láctico)/almidón, polibutilèn succinato/almidón, poli(3-hidroxibutirato)/almidón y poli(vinil alcohol)/almidón (Yoon y col., 2012) (Chai y col., 2009).

Específicamente, se ha reportado que la naturaleza hidrofílica del poli(vinil alcohol) (PVA) favorece la compatibilidad con otros materiales biodegradables, proporcionando de esta manera un medio de soporte estable para la formulación de materiales termoplásticos (Rescignano y col., 2013). Adicionalmente, el PVA es un material biodegradable ampliamente utilizado en aplicaciones de empaques, biotecnología y biomédica debido a su amplia versatilidad, buenas propiedades de barrera, flexibilidad, facilidad de

procesabilidad y baja toxicidad (Yoon y col., 2012) (Jayasekara y col., 2004).

En el caso particular de las mezclas PVA/almidón de maíz, se ha reportado que la presencia de PVA mejora el comportamiento mecánico y la resistencia a la intemperie. No obstante, exhibe deficiencias en su estabilidad dimensional debido a su alta susceptibilidad de absorción de humedad (Priya y col., 2014). Es así que el almidón pueden ser plastificado para convertirse en un material termoplástico, mediante la participación de un plastificante que usualmente es etilenglicol (Zhou y col., 2009).

Bajo este contexto, la presente investigación tiene como objetivo evaluar el comportamiento térmico de mezclas de PVA y almidón de achira, formuladas con diferentes contenidos de etilenglicol por medio de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido.

Materiales y métodos

Materiales

Los materiales empleados en la presente investigación constituyeron: PVA con 88.04% de grado de hidrólisis, almidón de achira (*Canna edulis*) (AA), etilenglicol (GL), estearato de zinc (EZ), aceite vegetal (AV) y cloruro de sodio (NaCl).

Preparación de las mezclas

Previo a la mezcla de los componentes, se preparó una solución de PVA al 25% de concentración en peso en un contenedor cerrado con agitación mecánica continua y calentamiento a 90 °C durante tres horas. Una vez preparada la solución de PVA, se procedió a realizar las formulaciones mezclando los componentes. Para la presente investigación se consideró constantes los porcentajes en peso de EZ (0.45%), AV (1.35%) y NaCl (2.67%) constituyendo consecuentemente una base de mezcla del 95.51%, valor a partir del cual se estudió la influencia del etilenglicol en el rango de 15% a 35% en peso. Para cada valor de etilengli-

Tabla 1. Parámetros de formulación de mezclas ensayadas a diferentes contenidos de etilenglicol

GL (%)	PVA:AA					
	50:50		60:40		70:30	
	PVA* (g)	AA (g)	PVA* (g)	AA (g)	PVA* (g)	AA (g)
15	96.61	24.15	115.93	19.32	135.26	14.49
20	90.61	22.65	108.73	18.12	126.86	13.59
25	84.61	21.15	101.53	16.92	118.46	12.69
30	78.61	19.65	94.33	15.72	110.06	11.79
35	72.61	18.15	87.13	14.52	101.66	10.89

*Valores referidos en peso de solución de PVA al 25%.

col se evaluó la influencia de las relaciones en peso PVA: AA: 50:50, 60:40 y 70:30. La Tabla 1 presenta el detalle de los ensayos realizados.

Mezclado y prensado

Para lograr la incorporación de cada uno de los componentes de la formulación, se realizó la mezcla empleando un molino de rodillos marca Collin modelo W100T, con velocidad de giro de 8 rpm y temperatura de procesamiento de 60 °C. La mezcla obtenida del molino se sometió a prensado en caliente durante 10 minutos a 100 °C y presión de 4500 psi por medio de una prensa hidráulica calefactada marca Carver modelo 2112-2.

Caracterización térmica

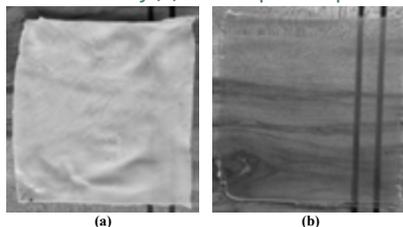
Las láminas obtenidas del proceso de moldeo por compresión, se sometieron a evaluación térmica por medio de un Calorímetro Diferencial de Barrido marca Netzsch modelo 204 F1 Phoenix con velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se empleó una atmósfera de nitrógeno con flujo controlado de 20 cm³/min. Las mediciones se realizaron en el rango de 20 - 300 °C. Las muestras fueron preparadas en contenedores de aluminio, para lo cual la masa de la muestra se mantuvo en el rango de 15 - 30 mg.

Resultados y discusión

Formulación de mezclas

El mezclado de los componentes durante la formulación es un factor determinante en las características finales del material por lo que debe alcanzar el mayor grado de homogeneidad posible. La Figura 1(a) presenta el material obtenido luego del proceso de homogenización en el molino de rodillos. En esta etapa se presume que no se ha modificado los espacios intermoleculares presentes, a pesar de que se puede presentar un tipo de modificación en el almidón debido a medios físicos, para este caso particular: la cizalladura a la que está sometida durante el mezclado.

Figura 1. Aspecto final de los materiales después del proceso de formulación de mezclas. Láminas obtenidas a partir de: (a) molino de rodillos y (b) moldeo por compresión



De acuerdo a bibliografía, los esfuerzos mecánicos pueden destruir los gránulos de almidón, lo que permite una transferencia más rápida de agua e incluso de etilenglicol en el almidón (Xie y col., 2014). Por lo tanto, la pérdida de cristalinidad del almidón es causada no sólo por la penetración de agua y etilenglicol, sino también por la ruptura mecánica de los enlaces moleculares debido a las fuerzas de cizallamiento producidas al momento de procesar el material en el molino.

Por otro lado en la Figura 1(b) se observa el material obtenido del proceso de moldeo por compresión. Como es apreciable dicho material sufre un cambio drástico en sus propiedades ópticas. Así, la lámina de la Figura 1(a) es opaca en tanto que la de la Figura 1(b) exhibe mayor transparencia, producto de haber sido sometida a un proceso de presión y calentamiento. Es importante tomar en cuenta que dichos procesos conllevan la destrucción de la estructura cristalina de los gránulos de almidón permitiendo obtener una estructura más amorfa.

Adicionalmente, es necesario tomar en cuenta los fenómenos de reordenamiento que se producen en la estructura misma del material. Durante el procesamiento se originan fuerzas de atracción intermoleculares, las cuales son el producto de una fuerte interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno del enlace polar de O-H de las cadenas de PVA con el átomo de oxígeno de la glucosa correspondiente a las cadenas de amilosa y/o amilopectina. De igual forma, los grupos hidroxilo que se encuentran presentes en el etilenglicol, forman puentes de hidrógeno con el PVA, el agua y/o con el almidón (Zhou y col., 2009). Este comportamiento impide garantizar una selección específica de moléculas entre cuales se darán éstas fuerzas intermoleculares.

Caracterización térmica

Los resultados de la evaluación térmica manifiestan la presencia de procesos endotérmicos; no obstante, en varios casos los termogramas exhiben superposición de bandas en la región de análisis. Este comportamiento se debe probablemente a la interacción existente entre cada uno de los componentes de la mezcla. El estudio del efecto del etilenglicol en las propiedades térmicas de las formulaciones propuestas en esta investigación implica cierto grado de complejidad debido a que la acción plastificante del etilenglicol se ve fuertemente influenciada por la presencia de agua.

La Tabla 2 resume los resultados obtenidos en términos de temperatura de inicio (T_o) y temperatura media (T_m) del

Tabla 2. Entalpía y temperaturas de procesos endotérmicos a diferentes concentraciones de etilenglicol

GL	PVA:AA	To (°C)	Tm (°C)	-ΔH (J/g)
15	50:50	195.0	213.4	265.6
	60:40	102.6	127.3	347.4
	70:30	106.9	126.6	229.6
20	50:50	192.8	198.0	264.6
	60:40	196.1	202.6	235.7
	70:30	178.2	183.0	206.6
25	50:50	183.7	189.2	392.9
	60:40	48.5	114.7	343.6
	70:30	100.7	127.1	225.0
30	50:50	155.5	164.0	390.2
	60:40	176.5	183.9	415.1
	70:30	190.0	196.0	582.7
35	50:50	189.4	194.2	391.9
	60:40	166.9	182.0	253.8
	70:30	112.9	128.4	313.6

proceso endotérmico. Con excepción de la muestra con 25% de etilenglicol y relación PVA: AA 60:40, las temperaturas de inicio de los procesos endotérmicos están en el rango de los 100 a 200 °C. Sobre la base de estos resultados se observa que la diferencia entre Tm y To no supera los 30 °C.

Debido al incremento en la inestabilidad de las mediciones observado a temperaturas superiores a 240 °C, se puede inferir que para la mayoría de los casos a partir de dicha temperatura se da inicio a un proceso degradativo de las mezclas ensayadas.

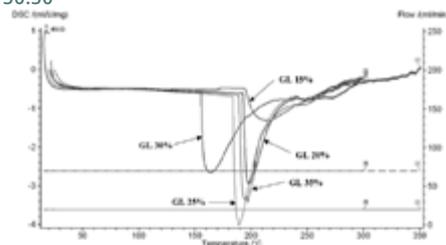
Temperatura de transición vítrea

La compatibilidad de una mezcla de polímeros puede ser evaluada a partir de el o los valores de la temperatura de transición vítrea (Tg), mezclas miscibles presentan una sola Tg con un valor intermedio a los valores de transición vítrea de los dos homopolímeros, en tanto que mezclas inmiscibles exhiben normalmente las Tg de cada componente. Para el caso de almidones termoplásticos, el etilenglicol es uno de los componentes que influyen en la determinación de la Tg, es así que los resultados obtenidos muestran el decremento de la misma conforme se incrementa la cantidad de etilenglicol; lo cual es un resultado totalmente esperado ya que la integración de plastificantes tiene una influencia directa sobre el comportamiento térmico del material. Es importante destacar que en este caso no solo el etilenglicol está actuando como plastificante, sino también el agua proveniente de la solución de PVA. No obstante, el nivel de plastificación que aporta el etilenglicol y el agua aún no pueden ser determinados en esta etapa de la investigación.

Por otro lado, conforme se ha encontrado en literatura especializada (Ramaraj, 2006), cualquier cambio a nivel es-

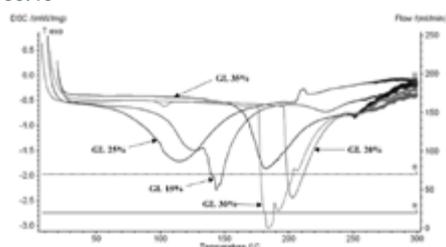
tructural que reduzca la movilidad segmentaria o volumen libre, genera un aumento de la Tg y Tm. Es así que, la presencia del PVA en la formulación introduce restricciones a la movilidad segmentaria produciendo cambios en el comportamiento térmico de la formulación.

De igual forma, la proporción de PVA:AA presente en las mezclas influye también en la Tg, ya que el almidón en elevadas cantidades puede confinarse entre las cadenas de PVA, generando un aumento del volumen libre, y consecuentemente reducción de la Tg (Ramaraj, 2006).

Figura 2. Comportamiento térmico a diferentes concentraciones de etilenglicol. Termogramas obtenidos a partir de mezclas PVA:AA 50:50

Comportamiento térmico de mezclas PVA:AA 50:50

En la Figura 2 es destacable el hecho de que todas las curvas presentan una tendencia de comportamiento térmico similar, lo que puede asociarse a una apropiada integración de los componentes de la mezcla. Al estar en igual proporción el PVA y el almidón, la cantidad de puentes de hidrógeno que se forman también podrá ser proporcional, dando como resultado que las temperaturas de fusión de las mezclas PVA:AA 50:50 presenten bandas endotérmicas dentro en un rango más estrecho en comparación con las demás formulaciones.

Figura 3. Comportamiento térmico a diferentes concentraciones de etilenglicol. Termogramas obtenidos a partir de mezclas PVA:AA 60:40

Comportamiento térmico de mezclas PVA:AA 60:40

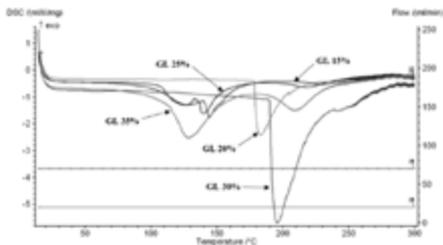
Los termogramas correspondientes a las composiciones

con 15% y 30% de etilenglicol observados en la Figura 3, presentan más de una banda endotérmica, a diferencia de las curvas de las formulaciones con 25%, 20% y 35% lo cual permite suponer que no se llevó a cabo un adecuado proceso de integración de los componentes de la mezcla, tal como puntualiza literatura especializada (Sudhamani y col., 2003).

Comportamiento térmico de mezclas PVA:AA 70:30

En la Figura 4 se observa que algunas de las curvas presentan una banda entre los 100 °C y 150 °C la cual puede estar asociada a la evaporación del agua debido a que en estas formulaciones el porcentaje de PVA es elevado lo que se a su vez se relaciona directamente con un porcentaje mayor de agua presente en el proceso. Adicionalmente, se aprecia que la curva correspondiente a la formulación con 30% de etilenglicol exhibe la mayor entalpía respecto de las demás composiciones. Algunos autores proponen que en mezclas con puentes de hidrógeno formados entre el agua y el plastificante, la movilidad molecular del agua se verá limitada, lo que se refleja en una evaporación a mayor temperatura de la que presentaría el compuesto puro

Figura 4. Comportamiento térmico a diferentes concentraciones de etilenglicol. Termogramas obtenidos a partir de mezclas PVA:AA 70:30



(Zhou y col., 2009).

Conclusión

El aspecto final de las placas del material termoplástico obtenido en la presente investigación exhibe características macroscópicas deseables, alta flexibilidad y apariencia visual homogénea. A nivel molecular, se propone que la pérdida de la estructura cristalina de los gránulos de almidón de achira es producto: tanto de los esfuerzos mecánicos en el molino de rodillos, como de la presión y temperatura en el moldeo por compresión. Adicionalmente, se presume la formación de puentes de hidrógeno entre el almidón y el PVA, agua o etilenglicol.

Por otro lado, los resultados de la evaluación térmica evidencian que el incremento de etilenglicol dentro de la mezcla, contribuye a la disminución de la Tg. De igual manera,

se manifiesta la presencia de procesos endotérmicos para todos los casos de estudio con un inicio de proceso degradativo sobre los 240 °C; sin embargo, en varias de las formulaciones los termogramas exhiben superposición de bandas en la región de análisis, lo que a su vez implica la presencia de más de un proceso endotérmico para dichas formulaciones. Este comportamiento se debe probablemente a un inadecuado proceso de integración de los componentes de la mezcla resultante en una formación de enlaces a nivel molecular no determinado, lo que impide en esta fase de la investigación proponer una tendencia clara de comportamiento térmico del material termoplástico en función de la relación PVA:AA.

Referencias bibliográficas

- Barrera, V., Tapia, C., y Monteros, A. (2004). Raíces y Tubérculos Andinos: Alternativas para la conservación y uso sostenible en el Ecuador. Serie: Conservación y uso de la biodiversidad de raíces y tubérculos andinos: Una década de investigación para el desarrollo. No.4. Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias, Quito, Ecuador.
- Chai, W., Chow, J., Chen, C., Chuang, F., & Lu, W. (2009). Evaluation of the Biodegradability of Polyvinyl Alcohol/Starch Blends: A Methodological Comparison of Environmentally Friendly Materials. *Polymer Environmental*, 17.
- European Bioplastics. (2013). European Bioplastics. Disponible en internet: <http://en.european-bioplastics.org/market/market-development/market-data-methodology/>
- Gironès, J., López, J., Mutjé, P., Carvalho, A., Curvelo, A., & Vilaseca, F. (2012). Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. *Composites Science and Technology*, 72.
- Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Christie, G., & Lonergan, G. (2004). Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. *Polymer Testing*.
- Kutz, M. (2012). *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. Waltham: Elsevier.
- Priya, B., Kumar Gupta, V., Pathania, D., & Singh Singha, A. (2014). Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch-PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. *Carbohydrate Polymers*, 109.
- Ramaraj, B. (2006). Crosslinked Poly (vinyl alcohol) and Starch Composite Films. II. Physicomechanical, Thermal Properties and Swelling Studies. *Journal of Applied Poly-*

mer Science, 103.

- Rescignano, N., Fortunati, E., Montesano, S., Emiliani, C., Kenny, J., Martino, S., & Armentano, I. (2013). PVA bio-nanocomposites: a new take-off using cellulose nanocrystals and PLGA nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*.
- Soroudi, A., & Jakubowicz, I. (2013). Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. *European Polymer Journal*.
- Sudhamani, S., Prasad, M., & Udaya Sankar, K. (2003). DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films. *Food Hydrocolloids*, 17.
- Wang, X., Yang, K., & Wang, Y. (2003). Properties of Starch Blends with Biodegradable Polymers. *Journal of*

Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews.

- Xie, F., Liu, P., & Yu, L. (2014). Processing of Plasticized Starch-Based Materials: State of the Art and Perspectives. En L. A. P. Halley (Ed.), *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications*.
- Yoon, S., Park, M., & Byun, H. (2012). Mechanical and water barrier properties of starch/PVA composite films by adding nano-sized poly (methyl methacrylate-co-acrylamide) particles. *Carbohydrate Polymers*, 87.
- Zhou, X., Cui, Y., Jia, D., & Xie, D. (2009). Effect of a Complex Plasticizer on the Structure and Properties of the Thermoplastic PVA/Starch Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48.