

Estudio preliminar de compatibilizantes en mezclas PLA-almidón de achira (*Canna edulis*)

Preliminary study of compatibilizers in PLA-achira (*Canna edulis*) starch blends

*Pamela Molina¹; Myrian Silva¹; Lauro Valle¹

¹Escuela Politécnica Nacional, Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros, Ecuador.

*pamela.molina01@epn.edu.ec

RESUMEN

Tanto el PLA como el almidón son biopolímeros ampliamente estudiados en mezclas; sin embargo, la interacción interfacial entre estos aun es deficiente y constituye una limitante en la formulación de estas mezclas. Con la finalidad de superar este inconveniente, el presente trabajo pretende evaluar la influencia de ácido cítrico, ácido linoleico, alcohol cetílico y cera carnauba como compatibilizantes en la mezcla de PLA con almidón de achira (*Canna edulis*). Para el alcance de este objetivo se formularon mezclas de 40% de PLA, 1% de compatibilizante, 58,5% de almidón y glicerol en la misma proporción y 0,5% de estearato de zinc. Dichas mezclas se procesaron en una cámara de mezclado y el producto final fue analizado por microscopía óptica. Los resultados de esta investigación mostraron que al emplear cera carnauba, la mezcla PLA-almidón de achira presentó mayor miscibilidad en comparación con las mezclas en las que se incorporaron los otros compatibilizantes. La humedad y ciertos constituyentes presentes en el almidón no purificado posiblemente interfirieron en la miscibilidad cuando se incorporó ácido linoleico, alcohol cetílico y ácido cítrico como agentes de acoplamiento.

Palabras clave: Ácido cítrico, ácido linoleico, alcohol cetílico, cera carnauba, PLA-almidón.

ABSTRACT

Both PLA and starch biopolymers are widely studied in blends; however, the interfacial interaction between them is still insufficient. This gap becomes a limiting factor in formulating these blends. To overcome this drawback, this article aims to evaluate the influence of citric acid, linoleic acid, cetyl alcohol and carnauba wax as compatibilizers in PLA-achira (*Canna edulis*) starch blends. To reach this purpose, blends were formulated with 40% of PLA, 1% of compatibilizing agents, 58, 5% of starch and glycerol, and 0,5% of zinc stearate. These mixtures were processed in a mixing chamber, and optical microscopy was used to analyze the final product. The results reported that the use of carnauba wax in PLA-achira starch blend showed greater miscibility in comparison to the other compatibilizing agents. Moisture and some constituents present in the unpurified starch possibly interfered in the miscibility when linoleic acid, cetyl alcohol, and citric acid were incorporated as coupling agents.

Keywords: Citric acid, linoleic acid, cetyl alcohol, carnauba wax, PLA-starch.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la búsqueda y producción de materiales biodegradables se ha incrementado ya que constituyen una alternativa que permite contrarrestar la contaminación que los plásticos tradicionales ocasionan (Müller et al., 2012).

Diversos estudios realizados acerca de polímeros biodegradables obtenidos a partir de fuentes renovables señalan al ácido poliláctico (PLA) como un biopolímero de altas prestaciones por las propiedades que éste presenta: transparencia y procesabilidad relativamente sencilla (Zhang y Sun, 2004; Shirai et al., 2013). Sin embargo, el elevado costo del PLA en comparación con los plásticos convencionales ha conducido al desarrollo de mezclas en las que se ha incorporado diversos tipos de almidones, ya que son de origen renovable, costo asequible y biodegradables (Ibrahim et al., 2017; Jun, 2000). Dentro de la amplia gama de almidones, el de achira (*Canna edulis*) constituye una opción interesante ya que su disponibilidad es extensa debido a la facilidad con la que este tubérculo puede ser cultivado en la zona interandina de Ecuador (Barrera et al., 2004).

La naturaleza hidrófoba del PLA y la hidrofili-
licidad del almidón provocan una deficiente in-

teracción interfacial entre estos biopolímeros. Como resultado de esta incompatibilidad, las propiedades mecánicas de las mezclas son deficientes (Wang et al., 2008).

Con el propósito de mejorar la interacción interfacial se han empleado compatibilizantes en las mezclas de PLA y almidón. El polietilenglicol, anhídrido maleico, ácido acrílico y diisocianato de difenilmetano son compuestos añadidos como agentes de acoplamiento; no obstante, algunos son nocivos para la salud (Akrami et al., 2016; Wang et al., 2008). Es así que la finalidad de este estudio es evaluar la influencia de ácido cítrico, ácido linoleico, alcohol cetílico y cera carnauba como compatibilizantes en la mezcla de PLA con almidón de achira (*Canna edulis*).

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales empleados en la presente investigación fueron: PLA (98% de pureza, densidad 1,24 g/cm³) suministrado por ECUAMATTERLAB S.A., almidón nativo de achira (*Canna edulis*) (grado alimenticio) adquirido en la comercializadora CAMARI y glicerol (99,8% de pureza) provisto por Toptrading Productos Químicos.

Los agentes compatibilizantes empleados fueron: Ácido cítrico (99,92% de pureza) suministrado por J.T. Baker; ácido linoleico (97,7% de pureza) provisto por BASF; alcohol cetílico (grado técnico) proporcionado por Disproquim S. C.; y cera carnauba (grado técnico) proveniente de La Casa de los Químicos Laquin CIA. LTDA. Adicionalmente, se empleó estearato de zinc (grado técnico) como agente desmoldante.

Formulación de mezclas: Previo a la formulación de las mezclas se eliminaron las impurezas presentes en el almidón por medio del tamiz Norma ASTM E - 11/95 N° 200. A continuación, se realizó un estudio de la influencia de cada uno de los compatibilizantes con almidón nativo con el fin de evaluar la miscibilidad de la mezcla PLA-almidón-glicerol, para lo cual se fijó la cantidad de PLA en 40% de la mezcla y una relación constante almidón: glicerol de 1:1 con un 58,5% del contenido total, se ensayó el efecto de los diferentes compatibilizantes en una proporción del 1%. Para facilitar la procesabilidad de la mezcla, se añadió estearato de zinc en un porcentaje constante correspondiente al 0,5%.

Mezclado de las formulaciones: Antes de la mezcla de los componentes, el almidón nativo de achira fue secado en una estufa marca MMM Group VENTICELL modelo LSIS-B2V/VC 55 durante 2 h a 40 °C, con el fin de disminuir el contenido de humedad presente. A continuación, todos los componentes fueron homogeneizados manualmente para su procesamiento en una cámara de mezclado marca HAAKE modelo 557-9300 durante 20 min a 120 °C, con velocidad de giro de 90 rpm. La información obtenida de la cámara de mezclado fue procesada con el software PolyLab System.

Evaluación por microscopía óptica: Se efectuó el análisis de la homogeneidad de las mezclas por medio de microscopía óptica, empleando un microscopio óptico marca Olympus modelo CX31. Con esta evaluación preliminar, se seleccionó la proporción que presentó el mejor resultado en términos de miscibilidad de los componentes de la mezcla.

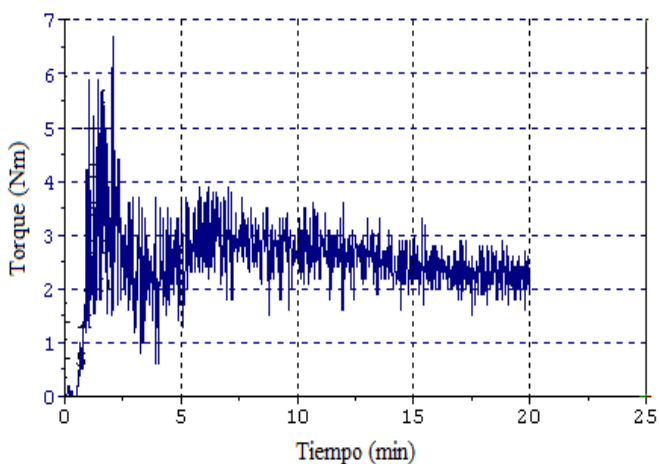
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en el presente estudio permiten disponer de información preliminar respecto a la capacidad de procesamiento de la mezcla PLA-almidón de achira. El comportamiento del flujo de las formulaciones se presenta en las Figuras 1(a), 2(a), 3(a) y 4(a). Al analizar las curvas de mezclado se corrobora la necesidad de mayores valores de torque al inicio del proceso de mezclado; sin embargo, en algunos casos no se alcanza una subsecuente disminución a un estado más estable, lo cual es un indicio de deficiencias en el mezclado de los componentes de la mezcla PLA-almidón de achira.

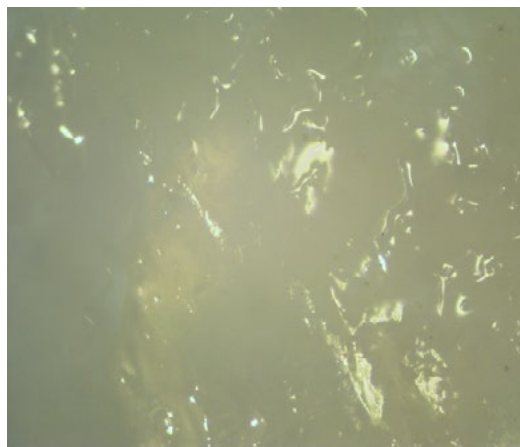
En la Figura 1(a) se aprecia que, si bien la curva siguió el comportamiento esperado al emplear ácido cítrico, existió una gran inestabilidad con respecto al torque, sin llegar a estabilizarse en un estado estacionario. Este resultado sugiere que no existe una miscibilidad completa de la mezcla.

Aunque los estudios realizados por Wang et al. (2007), Ning et al. (2010) y Ayumi et al. (2016), señalan que la adición de pequeñas cantidades de ácido cítrico provoca una ligera depolimerización del PLA que daría lugar a un mejoramiento en la dispersión y compatibilidad entre las fases de la mezcla, en la presente investigación no se lograron resultados similares. En la Figura 2(b), se evidencia que efectivamente no se realizó un mezclado uniforme al adicionar ácido linoleico. La micrografía del producto final confirma la deficiencia en la compatibilidad entre PLA y almidón. Consecuentemente, la dependencia del torque con el tiempo para este caso presenta un comportamiento totalmente inestable. Debido a que el ácido linoleico es un lípido anfipático cuyos extremos hidrofóbico e hidrofílico podrían interactuar con el PLA y almidón respectivamente, al actuar como un emulsificante y acondicionador de las superficies, se esperaría que las mezclas sean miscibles; sin embargo, los resultados obtenidos no reflejan esta hipótesis (Yokesahachart y Yoksan, 2011).

En la Figura 3(a), se presenta la curva de mezclado correspondiente a la mezcla PLA-almidón con alcohol cetílico como compatibilizante. Para

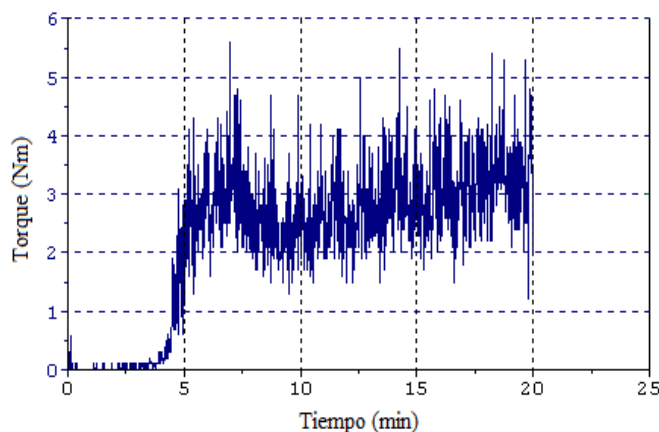


(a)

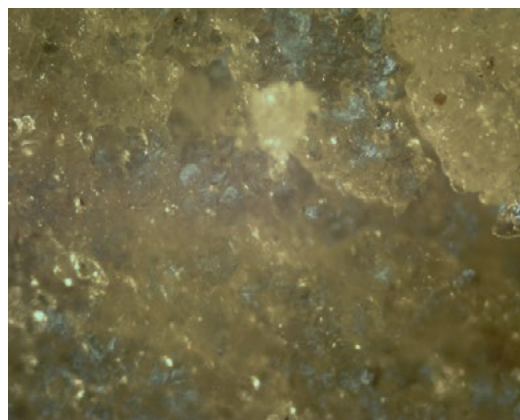


(b)

Figura 1. Representación del mezclado y miscibilidad de PLA - Almidón con ácido cítrico
(a) Curva de mezclado y (b) Micrografías observadas a 40X



(a)



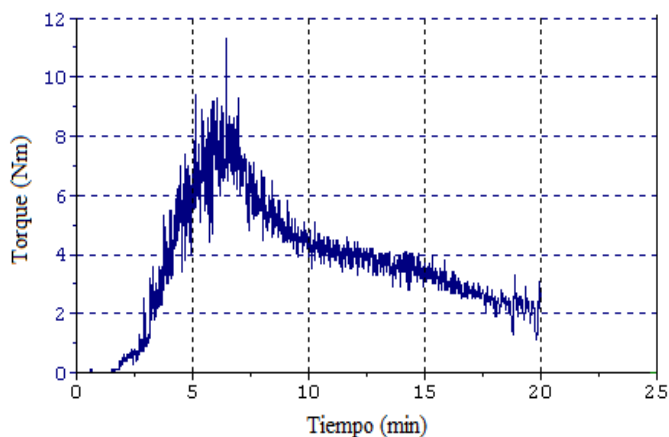
(b)

Figura 2. Representación del mezclado y miscibilidad de PLA - Almidón con ácido linoleico
(a) Curva de mezclado y (b) Micrografías observadas a 40X

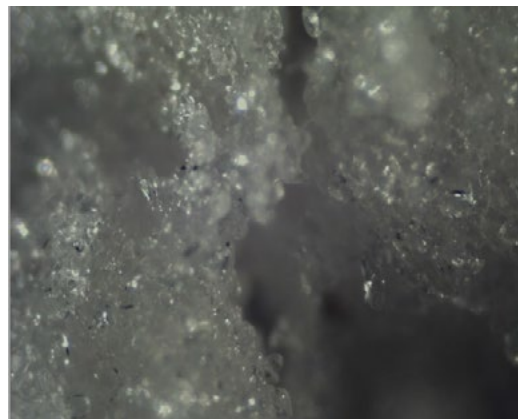
este caso se evidencia que el punto máximo de torque es superior al observado en los otros compatibilizantes. No obstante, el torque no alcanzó un estado estacionario, lo que afectó al mezclado de los componentes. Conforme se observa en la Figura 3(b), la micrografía evidencia que el almidón no alcanza miscibilidad con el PLA.

Al analizar la Figura 4(b) se puede establecer que existió una mejor miscibilidad entre los componentes y la cera carnauba. En comparación

con el empleo de los otros compatibilizantes, este presenta una mejor interacción, situación que se refleja en la Figura 4(a), donde se puede apreciar el comportamiento esperado. La mezcla alcanzó un estado de mezclado uniforme y un tiempo de torque constante, los materiales interactuaron y se fundieron hasta alcanzar dicho punto. En este sentido, es posible que la interacción del PLA y almidón se origine mediante los grupos ésteres, ácidos libres, resinas, alcoholes e hidrocarburos

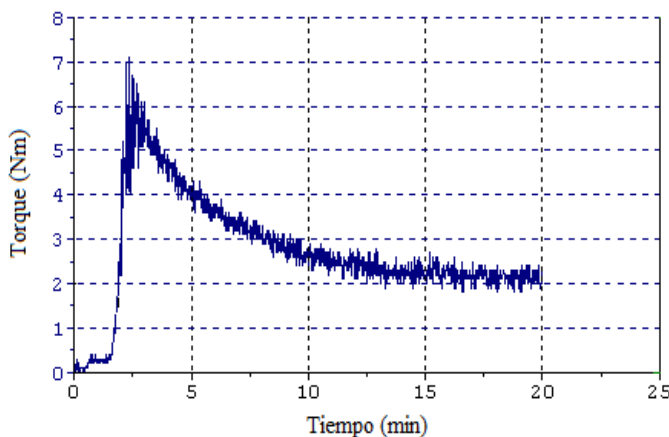


(a)



(b)

Figura 3. Representación del mezclado y miscibilidad de PLA - Almidón con alcohol cetílico
(a) Curva de mezclado y (b) Micrografías observadas a 40X



(a)



(b)

Figura 4. Representación del mezclado y miscibilidad de PLA - Almidón con cera carnauba
(a) Curva de mezclado y (b) Micrografías observadas a 40X

presentes en dicho agente de acoplamiento (Akoh y Min, 2008).

De acuerdo a Zhang (2005), las proporciones de amilosa y amilopectina, el tamaño molecular del polisacárido, así como otros componentes asociados a los gránulos como lípidos, proteínas, fibra y cenizas influyen en la funcionalidad del almidón. Al no disponer de un almidón con una pureza del 100%, es posible que los otros constituyentes presentes dificulten la interacción interfacial esperada con cada uno de los compati-

bilizantes con los que no se consiguió una mezcla homogénea. Dentro de este contexto, es probable que dicho comportamiento, escasamente miscible, también se justifique con el planteamiento propuesto por Kovács y Tábi (2011), quienes sugieren que la temperatura y tiempo de secado influyen en la adhesión entre el almidón y PLA; adicionalmente, proponen que el almidón nativo y PLA deberían someterse por 8 horas a 130 °C y 4 horas a 120 °C, respectivamente, en secadores de aire caliente con el fin de minimizar el con-

tenido de humedad que podría causar la escasa compatibilidad en las mezclas PLA-almidón a pesar del empleo de los agentes de acoplamiento.

CONCLUSIONES

La mezcla PLA-almidón de achira que presentó mayor miscibilidad se obtuvo al emplear cera carnauba como compatibilizante, dicho comportamiento se verificó con la curva de mezclado a través de la dependencia del torque con respecto al tiempo. Dentro de este orden de ideas, los resultados de la presente investigación permiten inferir que existe una mayor interacción entre el PLA y almidón gracias a los grupos funcionales que componen la cera carnauba.

La escasa homogeneidad en las mezclas PLA-almidón cuando se adicionó ácido linoleico, alcohol cetílico y ácido cítrico pudo deberse a la interferencia provocada por ciertos constituyentes presentes en el almidón nativo no purificado y a la humedad que no pudo ser removida durante el proceso de secado; esta falta de miscibilidad se reflejó en las curvas de mezclado en las que no se alcanzó un estado estacionario. Finalmente, se requiere ampliar el estudio de miscibilidad a través de un modelado de propiedades reológicas del sistema PLA-almidón para disponer de información respecto a la efectividad de los agentes compatibilizantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akoh, C. & Min, D. (2008). *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. Nueva York: Taylor and Francis Group.
- Akrami, M., Ghasemi, I., Azizi, H., Karrabi, M. & Seyedabadi, M. (2016). A new approach in compatibilization of the poly (lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends. *Carbohydrate Polymers*, 144(1), 254-262.
- Ayumi, M., Zanela, J., Hiroiuchi, M., Miranda, G., Forti, A., Olivera, C., Eiras, M. & Yamashita, F. (2016). Influence of Carboxylic Acids on Poly (lactic acid)/Thermoplastic Starch Biodegradable Sheets Produced by Calendaring-Extrusion. *Advances in Polymer Technology*, 0(0), 21671(1) - 21671(7).
- Barrera, V., Tapia, C. & Monteros, A. (2004). Raíces y Tubérculos Andinos: Alternativas para la conservación y uso sostenible en *Conservación y uso de la biodiversidad de raíces y tubérculos andinos: Una década de investigación (Vol. 4)*. Quito: Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias.
- Gómez, J. J. & Gutiérrez, J. E. (2007). *Diseño de una extrusora para plásticos*. (Tesis de pregrado, Universidad Tecnológica de Pereira). Recuperado de <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/1110/668413G633d.pdf;jsessionid=1ECBC7DE6A24609DF-0581565CB7D42A3?sequence=1>
- Goodrich, J. E. & Porter, R. S. (1967). A rheological interpretation of torque-rheometer data, *Polymer Engineering & Science*, 7(1). 45-51.
- Ibrahim, N., Kahar, M., Ngoc, Du. & Ismail, H. (2017). Physical and Degradation Properties of Polylactic Acid and Thermoplastics Starch Blends-Effect of Citric Acid Treatment on Starch Structures. *BioResources*, 12(2), 3076-3087.
- Jun, C. (2000). Reactive Blending of Biodegradable Polymers: PLA and Starch. *Journal of Polymers and the Environment*, 8(1), 33-37.
- Kovács, J. & Tábi, T. (2011). Biodegradable polymers based on starch and poly (lactic acid). Society of Plastics Engineers. Doi: 10.1002/spepro.003613
- Müller, C., Pires, A. & Yamashita, F. (2012). Characterization of Thermoplastic Starch/Poly (Lactic Acid) Blends Obtained by Extrusion and Thermopressing. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(3), 426-434.
- Ning, W., Xingxiang, Z., Na, H. & Jianming, F. (2010). Effects of Water on the Properties of Thermoplastic Starch Poly (lactic acid) Blend Containing Citric Acid. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 22(6), 19-34.
- Shirai, M., Grossmann, M., Mali, S., Yamashita, F., Garcia, P. & Müller, C. (2013). Development of biodegradable flexible films of starch and poly (lactic acid) plasticized with adipate or

- citrate esters. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 19-22.
- Wang, N., Yu, J., Chang, P. & Ma, X. (2007). Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/ Poly (lactic acid) Blends. *Starch* 59(9), 409-417.
- Wang, N., Yu, J., Chang, P. & Ma, X. (2008). Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly (lactic acid) blends. *Carbohydrate Polymers*, 71(1), 109-118.
- Wang, N., Yu, J. & Ma, X. (2008). Preparation and Characterization of Compatible Thermoplastic Dry Starch/Poly (lactic acid). *Polymer Composites*, 29(5), 551-559.
- Yokesahachart, C. & Yoksan, R. (2011). Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly (lactic acid). *Carbohydrate Polymers*, 83(1), 22-31.
- Zhang, J. & Sun, X. (2004). Mechanical Properties of Poly (lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride. *Biomacromolecules*, 5(4), 1446-1451.
- Zhang, P., Whistler, R., BeMiller, J. & Hamaker, B. (2005). Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—a review. *Carbohydrate Polymers*, 59(4), 443-458.

