

EFFECTO DEL MÉTODO DE SECADO EN LA INCORPORACIÓN DE CELULOSA NANOFIBRILADA EN MEZCLAS DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO Y POLICAPROLACTONA

P. Reale⁽¹⁾, A. Elisei⁽²⁾, M. C. Lorenzo^(1,3), G. de Titto⁽²⁾, P. Eisenberg⁽³⁾

clorenzo@inti.gov.ar, gdetitto@inti.gov.ar

⁽¹⁾ Dto. Procesamiento y Transformación de Materiales-DT Materiales Avanzados-SOlyS-GODTeI-INTI

⁽²⁾ Dto. Diseño de Materiales-DT Materiales Avanzados-SOlyS-GODTeI-INTI

⁽³⁾ Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental-3IA Universidad Nacional de San Martín

Palabras Clave: Materiales biobasados, Biodegradables, Celulosa Nanofibrilada, Almidón Termoplástico

INTRODUCCIÓN

Existe en la actualidad un gran interés en reducir la cantidad de residuos generados por la industria del embalaje, que en su gran mayoría corresponde a plásticos de origen no renovable [1]. Como alternativa, se ha implementado el desarrollo de materiales biodegradables basados en fuentes renovables de origen natural [2]. El almidón es uno de los polisacáridos más utilizados como polímero biodegradable dada su gran abundancia como materia prima natural y su fácil procesabilidad. Sin embargo, dentro de sus principales limitaciones se encuentra su carácter altamente hidrofílico y su baja resistencia frente a las sollicitaciones mecánicas. Para mejorar su comportamiento frente al agua y sus propiedades mecánicas, se utiliza la incorporación de partículas de refuerzo tales como celulosa nanofibrilada (NFC) [1] y la mezcla con poliésteres biodegradables como la policaprolactona (PCL) [3].

La NFC se obtiene como una suspensión acuosa. Si bien podría secarse previamente para ser incorporada durante el procesamiento de almidón termoplástico (TPS), su estructura en la escala nanométrica se vería afectada [4]. Con el objetivo de preservar la estructura, se realizó el secado de una suspensión de NFC junto con el plastificante y el almidón. Para ello se evaluaron distintos métodos de secado entre los cuales se encuentra el secado en estufa, el secado por liofilización y secado por aspersión. Estas técnicas son ampliamente utilizadas en distintas industrias (alimentaria, farmacéutica, etc.) con el objetivo de obtener polvos secos que mantengan sus propiedades originales y sean de fácil conservación.

OBJETIVO

Con el objetivo de fomentar la utilización de materias primas agroindustriales nacionales, en el presente trabajo se estudió el efecto de diferentes métodos de secado sobre la formulación de TPS con NFC (obtenida a partir de cascarillas de arroz) y su posterior mezcla con PCL.

DESARROLLO

Se aisló la celulosa de la cáscara de arroz de acuerdo con Liu y Sun [4]. Posteriormente se realizó un tratamiento de oxidación superficial mediada por 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO), para finalmente pasar una suspensión acuosa de celulosa al 1% por un microfluidizador Microfluidics M-110P a 1500 bar. A la suspensión resultante se la identifica como NFC. Una vez obtenida la suspensión acuosa de NFC se incorporó almidón de mandioca (marca ALDEMA) y glicerol de manera de obtener una proporción con 71% m/m de almidón, 24 % m/m glicerol y 5% m/m NFC, la cual fue secada por tres métodos.

- El secado por estufa (SE) se realizó en un equipo Memmert modelo ULE-500 a 60°C durante 40 horas.

- El secado por liofilización (L) se realizó en un equipo Cuddon FD 5.5 GP durante 40 hs. Previamente se congeló la muestra a -20°C.

- El secado por aspersión (S) se realizó utilizando un secador por spray SEI modelo A1 equipado con un rotor atomizador (16.800rpm), alimentando la suspensión de almidón, glicerol y NFC con bomba peristáltica. Se programó la temperatura de entrada a 195°C obteniendo 101°C a la salida.

Los polvos obtenidos por los distintos métodos de secado se procesaron en una extrusora monotornillo Brabender Extrusiograph para obtener el TPS modificado con NFC. El perfil de temperatura utilizado fue 130 140 145 150 155 °C (tolva-cabezal). Posteriormente, se obtuvieron mezclas de los distintos TPS/NFC (secado por estufa, liofilizado y secado por aspersión) con 25% m/m de PCL en una micro extrusora doble tornillo Thermo Scientific Process 11. El perfil de temperaturas fue 60 60 90 105 115 120 120 125 125 °C (tolva-cabezal). Finalmente se obtuvieron películas por termocompresión. Las mezclas resultantes se denominaron SE, L y S dependiendo del proceso de secado.

Caracterización

- La permeabilidad al vapor de agua (PVA) se evaluó según norma ASTM E96-05 procedimiento A, método desecante a 23°C y 50% de humedad relativa.
- Las propiedades mecánicas se midieron utilizando una máquina universal de ensayos INSTRON modelo 5569 A, según norma ASTM D822-02.
- Se utilizó el método descrito por Chevalier et al. (2018) para evaluar la solubilidad en agua.
- El comportamiento térmico se evaluó utilizando un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC Mettler 822e). Las determinaciones se realizaron bajo atmósfera de N₂, de 0 a 190°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

RESULTADOS

El análisis del módulo y la tensión a la rotura evidenció que todas las muestras mostraron diferencias significativas entre sí, observándose un incremento para las mezclas S y L respecto SE, siendo la mezcla S la de mayor aumento. En el mismo sentido, se visualiza una tendencia en la disminución de la deformación a la rotura, donde la mezcla S disminuye significativamente respecto SE (Fig. 1).

Los cambios observados en las propiedades mecánicas, principalmente en la mezcla S, se correlacionan con un proceso de rigidización del material en donde el incremento del módulo elástico está acompañado de la pérdida de elasticidad, presentando un comportamiento frágil.

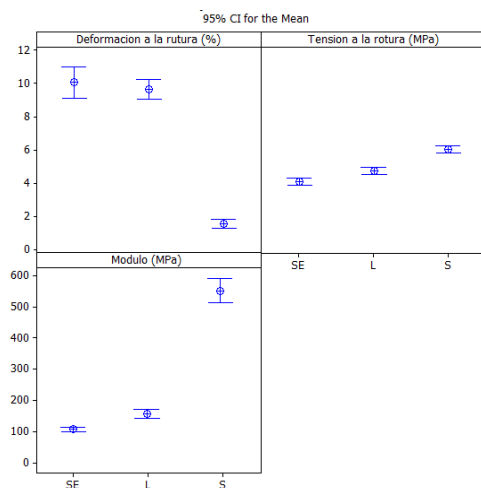


Figura 1. Propiedades mecánicas de las mezclas SE, L y S. Valores promedios con un intervalo de confianza de 95%.

El análisis en el comportamiento térmico no reflejó cambios en las temperaturas como tampoco en las entalpías de fusión asociadas a la fase de PCL de las mezclas secadas por los distintos métodos.

Se observó una disminución en la PVA de la mezcla L, respecto a SE. El porcentaje de solubilidad de las películas se incrementó en las mezclas L y S respecto a SE y de forma inversa se observó la disminución de humedad relativa (Tabla 1).

Tabla 1. Resultados de PVA, humedad relativa y solubilidad de las mezclas SE, L y S.

Muestra	PVA x 10 ⁻¹¹ (g/s.m.Pa)	Humedad relativa (%)	Solubilidad (%)
SE	6,4 (0,7) ^a	8,5 (0,1) ^a	13,7 (0,9) ^a
L	4,4 (0,5) ^b	7,6 (0,1) ^b	23,4 (0,1) ^b
S	*	6,5 (0,1) ^c	39,2 (3,6) ^c

Los datos fueron analizados mediante test de ANOVA ($p \leq 0,05$). Letras distintas en columnas implican diferencias significativas. No fue posible evaluar la PVA de la mezcla S dado la fragilidad de las películas (*).

La PVA es una propiedad compuesta por los fenómenos de difusión (D) y solubilidad (S) ($PVA = D \times S$). Dados los resultados obtenidos, la disminución de la PVA en la mezcla L y el incremento en la solubilidad se podría asociar a la disminución en el factor de difusión relacionado con una mayor dificultad en el pasaje de las moléculas de vapor de agua a través de la matriz. Podría deberse a diferencias en la restructuración del material asociado al proceso de secado.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados presentados reflejaron distintos comportamientos en las propiedades de las mezclas TPS/NFC + PCL de acuerdo con el método de secado utilizado para la formulación TPS/NFC. El análisis del comportamiento térmico permite reconocer que la fase de PCL no se vería modificada, por lo tanto, los cambios descritos en las propiedades de las mezclas SE, L y S estarían asociados a la fase TPS/NFC.

De acuerdo con lo discutido anteriormente, los procesos de secado realizados presentan diferentes efectos sobre las interacciones entre los componentes. El método de secado podría incidir sobre el grado de dispersión y distribución que presentan el TPS y la NFC en la fase TPS/NFC. Esta diferente organización estructural sería la responsable de las variaciones en las propiedades de las películas. Para comprender mejor los tipos de interacción y diferencias estructurales generadas entre los TPS con NFC se extenderá el análisis de las muestras mediante técnicas de DMA, TGA y DRX.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lendvai L. et al. (2015) "Production and characterization of microfibrillated cellulose-reinforced thermoplastic starch composites". Journal of Applied Polymer Science.
- [2] De Graaf R. Aet al. (2003) Starch 55 "Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing", pp 80-86.
- [3] Averous L. et al. (2000) "Properties of thermoplastic blends: starch – polycaprolactone".
- [4] Liu, Chuan-Fu, y Run-Cang Sun. (2010) Chapter 5 – Cellulose, in: Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels, pp 131-67. Amsterdam: Elsevier.
- [5] Chevalier E. et al. (2018) Food Hydrocolloids 75– Development and characterization of a novel edible extruded sheet based on different casein sources and influence of the glycerol concentration. pp 131-67.