

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN

INSTITUTO DE INVESTIGACION E INGENIERIA AMBIENTAL 3IA

**MATERIALES NANOCOMPUESTOS BASE DE  
ALMIDÓN BIODEGRADABLES  
DESTINADOS AL SECTOR DEL EMBALAJE.**

Trabajo de tesis presentado por:

Ing. Nancy Lis García

Para optar por el grado académico de:

Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Química

Directoras: Dra. Silvia Goyanes – Dra. Mirta Aranguren

Noviembre 2011

## Resumen

Los desechos debidos o provenientes de los embalajes y envases son cada vez más numerosos en nuestro tiempo. Entre los materiales que componen esos embalajes, se encuentran polímeros no biodegradables y difícilmente reciclables, todos, provenientes de la industria petroquímica. Por razones de protección al medio ambiente los investigadores se interesan cada día más en los materiales biodegradables. Entre ellos se encuentran los polímeros naturales o biopolímeros (polisacáridos, proteínas, lípidos, ciertos poliésteres) y los polímeros sintéticos, sintetizados a partir de aceites brutos.

Es en la primera categoría, en particular, al almidón, al cual nosotros nos hemos interesados dentro del cuadro de este proyecto.

En este contexto, el almidón como material se estudia desde hace unos veinte años, ya que se trata de una materia prima que es económica, abundante, renovable y biodegradable, lo que lo hace interesante como futuro material de embalaje. La forma más conocida y usual de procesar films o películas de almidón, consiste en convertirlo termoplástico a través de la adición de un plastificante no acuoso, generalmente un polialcohol. El material resultante puede ser manufacturado utilizando la tecnología ya conocida y desarrollada para la producción de plásticos sintéticos, lo que representa una menor inversión económica en el futuro. Sin embargo, hasta ahora pocas aplicaciones han podido concretarse debido, principalmente, a que el almidón termoplástico muestra gran sensibilidad al agua, acentuada por la presencia del plastificante. La naturaleza hidrofílica del almidón plastificado, lo hace muy susceptible al ataque de la humedad, resultando en cambios en su estabilidad dimensional y propiedades mecánicas. Además, la retrogradación y cristalización de las cadenas móviles del almidón conducen a cambios no deseados en sus propiedades termomecánicas,

Surge entonces una nueva clase de compuestos llamados bionanocompuestos o econanocompuestos, un material constituido de una matriz y refuerzos de tamaño nanométrico, donde uno de ellos o ambos son de naturaleza renovable o bien provenientes de fuentes renovables. Por lo tanto la utilización como

matriz del almidón termoplástico en este tipo de nanocompuestos es factible y generalmente aplicada.

Aunado a esto, está demostrado que se pueden obtener nanocristales con una definida morfología a partir de la hidrólisis acida de gránulos de almidón de maíz ceroso conocido comercialmente como "Waxy", rico en su composición de un 99% de amilopectina.

El objetivo de este trabajo consiste en elaborar, caracterizar y optimizar materiales nanocompuestos usando como refuerzo nanocristales de almidón de maíz ceroso y una matriz de almidón termoplástico, de modo que a largo plazo sea posible, además, su desarrollo a escala industrial.

La primera etapa de este trabajo consistió en la elaboración de estos nanocristales de almidón y su posterior caracterización. Se siguió la metodología propuesta previamente por anteriores trabajos, de esta forma se obtuvieron las diluciones de nanocristales en agua, y se estudió el tiempo de sonicación en ultrasonido y el tiempo de teñido de los nanocristales para realizar una observación óptima por Microscopía Electrónica de Transmisión. Se obtuvieron nanocristales que tienen un tamaño promedio entre 20 y 50 nm, donde forman agregados de 1-5  $\mu\text{m}$ . Los nanocristales en solución posteriormente fueron liofilizados. Se llegó a la conclusión de que la microscopía electrónica de barrido era la adecuada para observar los nanocristales una vez liofilizados. Una vez corroborada la obtención de estos nanocristales los mismos fueron almacenados y caracterizados por otras técnicas.

La segunda etapa consistió en la fabricación de películas plastificadas con glicerol a partir de dos tipos de almidón ampliamente utilizados, almidón de mandioca y almidón de maíz tipo "Waxy". Trabajos anteriores mostraron problemas clásicos de dispersión no homogénea de distintos tipos de refuerzo y la migración del plastificante, mientras otros caracterizaron de diferentes formas de almidón termoplástico basados en almidón de mandioca. En resumen múltiples factores aparecen en la bibliografía modificando las propiedades de los almidones. Siguiendo estas observaciones la idea de esta etapa fue analizar la relación entre la respuesta

físico química y la estructura (composición) de estos dos almidones con potencial aplicación en la manufactura del embalaje. Además este paso nos permitió obtener el material necesario para una futura comparación con el compuesto obtenido en la tercera y cuarta etapa del trabajo. Los films fueron caracterizados por su cristalinidad a través de difracción de rayos X, por su comportamiento mecánico a través del análisis mecánico dinámico, por su estabilidad por análisis termogravimétrico y por su permeabilidad al vapor de agua. Ambos films mostraron a nivel de cristalinidad típicas estructuras amorfas, que se corroboraron a través de la fractura criogénica observadas por microscopía de barrido SEM, mientras que por otra parte el film de mandioca mostró una importante interacción con el plastificante utilizado. Los valores de permeabilidad al vapor de agua fueron ligeramente más bajo en el almidón de maíz ceroso lo cual fue adjudicado a la asociación de moléculas de amilopectina.

La tercera etapa consistió en la preparación de películas reforzadas con los nanocristales de almidón De maíz ceroso obtenidos en la primera etapa.

En primera instancia se prepararon nanocompuestos con una matriz de mandioca reforzada con nanocristales de maíz De maíz ceroso y estos fueron comparados con las películas de almidón de mandioca sin reforzar. Se estudiaron las propiedades físicas y mecánicas focalizando la discusión en el efecto de la adición de nanocristales sobre la degradación térmica, las propiedades mecánicas, la cristalinidad de las películas y las correspondientes morfologías de las superficies crio-fracturadas. Se observó la cinética de la absorción de agua de las películas considerando las interacciones químicas que se observaban por espectroscopia infrarroja. Todos los resultados indicaron una reubicación del plastificante una vez añadidos los nanocristales. Es decir, se observaron interacciones entre las nanopartículas del almidón y el glicerol, y esto viene dado por el desplazamiento observado en la temperatura de transición asociada a la fase glicerol en el ensayo dinámico mecánico. El módulo de almacenamiento aumentó en un factor de 4 y la permeación de agua disminuyó en un 40% con el agregado de 2.5% de nanocristales.

En segunda instancia se prepararon nanocompuestos con una matriz de almidón de maíz Ceroso reforzada con nanocristales del mismo almidón y estos



fueron comparados con las películas de almidón de maíz Ceroso sin reforzar. Se evaluaron las propiedades mecánicas y la permeabilidad al vapor de agua y los resultados fueron explicados en función de la localización del glicerol en la muestra. Para explicar los resultados se prepararon films sin plastificante y fueron comparados a los anteriores en términos de degradación térmica y la morfología de la fractura criogénica. Los resultados más notorios fueron obtenidos por microscopía electrónica de barrido donde se observaron unas peculiares formaciones fibrilares en toda la fractura de films plastificados. Este efecto no fue observado en los films sin glicerol. El resto de los resultados apuntan también a una fuerte asociación entre los dominios de glicerol y las nanopartículas de almidón, generando una alteración en la relajación asociada al glicerol en los ensayos mecánicos dinámicos y generó un inesperado aumento de la permeabilidad al vapor de agua.

La cuarta etapa consistió en la aplicación de los films de almidón de mandioca con nanocristales de almidón sometiendo a varios ensayos determinantes para su uso como posible candidato en embalajes para distintos productos.

A partir de la evaluación de propiedades de ambos grupos de compuestos y en función de las necesidades y proyecciones como futuros materiales a utilizar dentro del área de los embalajes y envases, se decidió utilizar los films a partir de almidón de mandioca con nanocristales del almidón de maíz ceroso por presentar el mejor compromiso entre refuerzo mecánico y permeabilidad. A través de los cuales se confeccionaron a nivel laboratorio distintos embalajes con el fin de analizar este producto como posible sustituyente de los actuales embalajes.

En anexos se encontrará un capítulo dedicado a las técnicas experimentales, además breve aproximación de análisis económico, mostrando el potencial posible de aplicación de estos films a distintos tipos de industria del embalaje

# ÍNDICE

## Capítulo 1. Introducción y Antecedentes

- 1.1. Generalidades sobre el almidón
- 1.2. Estructura
- 1.3. Hidrólisis ácida
- 1.4. Generalidades sobre compuestos
- 1.5. Utilización de polisacáridos en los compuestos
- 1.6. El uso de almidón en materiales compuestos
- 1.7. Los polímeros biodegradables
- 1.8. Objetivos
- 1.9. Referencias

## Capítulo 2. Nanocristales de almidón Ceroso

- 2.1 Introducción
- 2.2 Síntesis de Nanocristales
- 2.3 Caracterización de los nanocristales
  - 2.3.1. Morfología de los Nanocristales. Microscopías
  - 2.3.2. Espectroscopía Infrarroja
  - 2.3.3. Difracción de Rayos X
  - 2.3.4 Termogravimetría
  - 2.3.5. Calorimetría Diferencial de Barrido
- 2.4 Conclusiones
- 2.5 Referencias

## Capítulo 3. Films de Almidón de Mandioca y Almidón de maíz plastificados.

- 3.1 Introducción
- 3.2 Films de Almidón termoplástico.
- 3.3 Generalidades sobre los reativos utilizados
- 3.4 Caracterización de los Films Termoplásticos
  - 3.4.1 Espectroscopía Atenuada de Reflectancia ATR/FTIR
  - 3.4.2 Difracción de Rayos x
  - 3.4.3 Análisis Mecánico Dinámico
  - 3.4.4 Caracterización Morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido
  - 3.4.5 Análisis Termogravimétrico.
  - 3.4.6 Contenido de Humedad al equilibrio y Permeabilidad al vapor de Agua
- 3.5 Conclusiones
- 3.6 Referencias.

## Capítulo 4. Films Compuestos a base de almidón termoplásticos

- 4.1 Introducción
- 4.2 Films de Almidón de mandioca termoplástico con nanocristales de almidón de maíz ceroso.
- 4.3 Caracterización de los Films de Almidón de mandioca termoplástico con nanocristales de almidón de maíz ceroso.
  - 4.3.1 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia Atenuada.
  - 4.3.2. Difracción de Rayos x
  - 4.3.3. Análisis Mecánico Dinámico
  - 4.3.4 Caracterización Morfología por Microscopía Electrónica de Barrido.
  - 4.3.5. Análisis termogravimétrico
  - 4.3.6 Absorción de Agua
  - 4.3.7 Permeabilidad al vapor de Agua
- 4.4 Compuestos de Almidón de Maíz ceroso con nanocristales de almidón de maíz ceroso.
- 4.5. Caracterización de los Films de Almidón de Maíz ceroso y nanocristales de almidón de maíz ceroso.
  - 4.5.1. Análisis Mecánico Dinámico
  - 4.5.2. Caracterización Morfología por Microscopía Electrónica de Barrido
  - 4.5.3. Permeabilidad al Vapor de Agua
  - 4.5.4. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia Atenuada.
  - 4.5.5 Difracción de Rayos X
  - 4.5.6 Análisis Termogravimétrico.
- 4.6. Conclusiones
- 4.7. Referencias.

## **Capítulo 5. Posibles aplicaciones de Films de almidón de Mandioca reforzados con nanocristales de almidón de maíz ceroso.**

### **Capítulo 6. Conclusiones Generales**

### **Capítulo 7. Anexos**

#### **8.1. Técnicas Experimentales**

#### **8.2 Reseña sobre la Ley 3147 del 27/08/09**

#### **8.3 Breve análisis Económico**