

**EFFECTO DEL ENVEJECIMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y
MECÁNICAS DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS OBTENIDAS A PARTIR DE
COMPUESTOS ALMIDÓN/ARCILLA/QUITOSANO**

LAURA ARENAS CALDERÓN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**EFFECTO DEL ENVEJECIMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y
MECÁNICAS DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS OBTENIDAS A PARTIR DE
COMPUESTOS ALMIDÓN/ARCILLA/QUITOSANO**

LAURA ARENAS CALDERÓN

**Trabajo de Grado presentado para optar al título de
Ingeniera Química**

Director

**PhD. GUSTAVO NEIRA ARENAS
Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales**

Codirector

**D.I. ALIRIO PINILLA PLATA
Estudiante de Maestría en Ingeniería de Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

A Dios:

*Porque gracias a Su Santa Palabra hoy conozco el
propósito de mi existencia;*

*A mi querida madre, por ser siempre una mujer valiente
y perseverante;*

*A mi tía Yaneth, por compartir conmigo ese noble y
amoroso corazón;*

*A mis hermanos Babington y Hermes, su constante
apoyo ha sido valioso en mi vida;*

A Emmanuel, por enseñarme a visualizar el éxito.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos:

Al Director de la tesis de grado, PhD Gustavo Neira Arenas, por la oportunidad brindada, no solo de trabajo investigativo sino de valioso aprendizaje. Fue grato contar con su amable orientación.

Al estudiante de Maestría en Ingeniería de Materiales Alirio José Pinilla Plata, codirector del proyecto por sus valiosos aportes, por su dedicación y disciplina en el desarrollo de toda labor.

Al Químico Arley Villamizar del laboratorio del Grupo de Investigación en Minerales Biohidrometalurgia y Ambiente GIMBA, por su disposición y amable colaboración.

Al estudiante de maestría en Ingeniería de Materiales Edgar Farfán del Laboratorio de Biomateriales por su disposición y amable colaboración en el desarrollo del proyecto.

Al Químico Jorge Alonso del Laboratorio CICELPA, por su disposición y amable colaboración en la realización del proyecto.

A los integrantes del Laboratorio de Instrumentación Química por la ayuda prestada en la realización del proyecto.

A todos los miembros del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente GIMBA, por hacer del trabajo en equipo una experiencia agradable.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	17
1.1 MINERALES DE ARCILLA	17
1.1.1 Estructura y composición	17
1.1.2 Propiedades Fisicoquímicas	17
1.1.3 Clasificación	18
1.1.4 Arcillas modificadas	18
1.2 EL ALMIDÓN	18
1.2.1 Propiedades Estructurales	19
1.2.2 Gelatinización y desestructuración	20
1.3 QUITINA Y QUITOSANO	21
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
2.1 SEPARACIÓN DE LA FRACCIÓN ARCILLOSA	23
2.2 MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LA ARCILLA	23
2.3 SELECCIÓN DEL PORCENTAJE DE GLICERINA	24
2.4 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS	25
2.5 ENVEJECIMIENTO DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS	26
2.6 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS	26
2.6.1 Resistencia a la tensión	26
2.6.2 Análisis de grupos funcionales	27
2.6.3 Análisis de pérdida de peso	27
2.6.4 Porcentaje de absorción de agua	27
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	28
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS POLIMÉRICAS	29

3.1.1 Resistencia a la tensión	29
3.1.2 Análisis de grupos funcionales	31
3.1.3 Análisis de pérdida de peso	31
3.1.4 Porcentaje de absorción de agua	32
4. CONCLUSIONES	34
BIBLIOGRAFÍA	36
ANEXOS	38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1. Diseño de experimentos	23
TABLA 2. Identificación de las películas poliméricas.	28

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1. Estructura de las arcillas	17
FIGURA 2. Segmento lineal de la amilosa	19
FIGURA 3. Segmento de cadena ramificada de la amilopectina	19
FIGURA 4. Estructura del Quitosano	21
FIGURA 5. Diagrama de la metodología experimental empleada	22
FIGURA 6. Prueba de absorción de agua a películas de almidón sin refuerzo con porcentajes variables de glicerina.	24
FIGURA 7. Ensayo de tensión a películas de almidón sin refuerzo con porcentajes variables de glicerina.	24
FIGURA 8. Ensayo de tensión a películas de almidón sin refuerzo envejecidas térmicamente y a temperatura ambiente.	29
FIGURA 9. Ensayo de tensión a películas de almidón reforzado con arcilla modificada con quitosano envejecidas térmicamente y a temperatura ambiente.	30
FIGURA 10. Pérdida de peso de películas poliméricas envejecidas térmicamente y a temperatura ambiente.	31
FIGURA 11. Absorción de agua de las películas poliméricas envejecidas térmicamente y a temperatura ambiente.	32

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Propiedades mecánicas obtenidas mediante el ensayo de tensión	39
Anexo B. Espectros de Infrarrojo	41

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS OBTENIDAS A PARTIR DE COMPUESTOS ALMIDÓN/ARCILLA/QUITOSANO*

AUTORA: Laura Arenas Calderón**

PALABRAS CLAVES: Almidón, organoarcilla, quitosano, Solvent Casting, envejecimiento térmico, TPS, películas poliméricas

DESCRIPCIÓN:

Se elaboraron películas poliméricas a partir de compuestos de matriz de almidón reforzado con organoarcilla, mediante la técnica "Solvent Casting", vertiendo una solución homogénea de almidón termoplástico (TPS) y arcilla modificada con quitosano sobre un molde acrílico, y posterior secado al aire. La arcilla natural se modificó orgánicamente con quitosano, un polisacárido natural policatiónico, que actuó como agente compatibilizante mejorando la intercalación entre el polímero y la arcilla. Las muestras se ensayaron en cinco períodos de envejecimiento (2, 4, 8, 12 y 16 días) bajo dos condiciones de exposición: secado en horno a temperatura constante de 50°C, y almacenamiento a temperatura ambiente y humedad relativa de 50%. Se realizaron ensayos de pérdida de peso y absorción de agua, así como ensayos de tensión para determinar la resistencia máxima a la tensión, el porcentaje de elongación y el módulo de Young. Además, se realizó un análisis estructural evaluando el nivel de integración de las partículas de refuerzo dentro de la matriz del polímero mediante Espectroscopía de Infrarrojo (IR), lográndose verificar la estabilidad de la organomodificación de la arcilla durante el tiempo de envejecimiento. Los resultados indicaron una mejora en las propiedades mecánicas de las películas compuestas de almidón/arcilla/quitosano por efecto del refuerzo. También se encontró que el tipo de envejecimiento (térmico o a temperatura ambiente) influye en el porcentaje de evaporación de plastificantes, y que la pérdida de peso guarda una relación directa con la cantidad de agua absorbida por las muestras.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
Director: Gustavo Neira Arenas, Ph.D, Codirector: Alirio Pinilla Plata DI

SUMMARY

TITLE: EFFECT OF AGING ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERIC FILMS MADE FROM STARCH/CLAY/CHITOSAN COMPOSITES *

AUTHOR: Laura Arenas Calderón **

KEYWORDS: Starch, organoclay, chitosan, Solvent Casting, thermic aging, TPS, polymeric film

DESCRIPTION:

Polymeric films were developed from starch-matrix composites reinforced with organoclay, by the solvent casting technique, pouring an homogeneous solution of thermoplastic starch (TPS) and clay modified with chitosan into an acrylic mold, which was then air dried.

The natural clay was organically modified with chitosan, a natural polysaccharide polication, which acted as a compatible agent into improve the intercalation between the polymer and the clay. The samples were tested for five aging periods (2, 4, 8, 12 y 16 days) under two aging conditions: drying in an oven at a constant temperature of 50°C, and drying at room temperature and 50% relative humidity.

Samples were taken for weight loss and water absorption, the same as tension tests aiming at determine the maximum tensile resistance, the elongation percentage and the Young's modulus. In addition, an structural analysis was performed to evaluate the integration level of the reforced particles inside the polymer matrix using the FT-IR, verifying the stability of the clay organomodification during the aging period. The results showed an improvement in the mechanical properties of the films made of starch/clay/ chitosan by effect of the reinforcement. It was also found that the type of aging (thermal or at ambient temperature) influences the evaporation percentage of plasticizers, and that the weight loss is in close relation to the amount of water absorbed by the samples.

*B. Sc. Thesis

** Physical - Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School.

Director: Gustavo Neira Arenas, Ph.D. Codirector: Alirio Pinilla Plata DI

INTRODUCCIÓN

Uno de los aspectos que contribuye en gran manera a la contaminación ambiental es la acumulación de residuos plásticos. La mayoría de los polímeros sintéticos se producen a partir de compuestos petroquímicos y sus desperdicios permanecen en el medio ambiente produciendo un alto grado de contaminación y potenciales daños en la vida humana y silvestre.

El reciclaje de los plásticos convencionales es una forma de reducir el problema pero muchos desechos plásticos no pueden reciclarse fácilmente, como ocurre en la industria agrícola, debido a que estos residuos resultan contaminados con el suelo y las sustancias químicas sintéticas empleadas (fertilizantes, herbicidas, pesticidas, etc.).

Debido a esto, existe gran interés en el desarrollo de películas poliméricas biodegradables obtenidas a partir de recursos naturales renovables. Hoy por hoy, se adelantan diversas investigaciones sobre el uso del almidón por ser un polímero natural, abundante y económico, además de su completa biodegradabilidad en agua y suelo.

Los almidones termoplásticos (TPS, por su sigla en inglés) son polímeros biodegradables basados en almidones de productos como maíz, papa o yuca entre otros, y se obtienen por la modificación estructural que se da dentro del gránulo de almidón cuando éste es procesado con un bajo contenido de agua, y la acción de fuerzas térmicas y mecánicas en presencia de plastificantes que no se evaporan fácilmente durante el procesamiento. Estos materiales son sensibles a los cambios de humedad y presentan baja resistencia mecánica y térmica comparada con los polímeros sintéticos, lo cual se debe a su naturaleza hidrofílica.

[1][2]

Para mejorar sus propiedades mecánicas y la resistencia al agua, los almidones termoplásticos deben ser modificados con polímeros sintéticos o naturales, por reticulado o introduciendo rellenos inorgánicos a su matriz polimérica. ^[3]

Una alternativa actual con muy buen desempeño como relleno inorgánico, corresponde a los minerales de arcilla montmorillonítica debido a su pequeño tamaño de partícula, superficie extremadamente grande y propiedades favorables de intercalación. ^{[1][2]}. Varios estudios indican que los compuestos de matrices almidón termoplástico/arcilla presentan mejor comportamiento mecánico, térmico y de barrera que las películas poliméricas sin refuerzo. ^{[4][5][6]}

Para mejorar la intercalación entre el polímero y la arcilla, ésta debe ser modificada previamente mediante algún tratamiento de tipo térmico, físico o químico. El quitosano, un polímero natural policatiónico, se ha empleado como agente compatibilizante para la modificación de la montmorillonita. ^{[3][6][7]}

El Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente ha logrado avances importantes en el desarrollo e incorporación de partículas de arcilla como refuerzo de materiales poliméricos tales como Polietileno Tereftalato (PET) y Polietileno de alta densidad (PEAD) ^{[8][9]}, empleando diversos modificadores tales como sales de amonio, tensoactivo aniónico y polisacárido.

Uno de éstos resultados ha consistido en obtener una organoarcilla modificada con quitosano ^[3] y emplearla como refuerzo en matrices de almidón para elaborar películas poliméricas con propiedades físicas y mecánicas mejoradas ^[10].

Como complemento a esos resultados y debido a la importancia de conocer el comportamiento físico y mecánico de las películas poliméricas a medida que transcurre el tiempo bajo condiciones específicas de envejecimiento, se desarrolló ésta investigación que tuvo como objetivos los siguientes:

- Evaluar el efecto del envejecimiento sobre las propiedades físicas y mecánicas de películas poliméricas obtenidas a partir de compuestos Almidón/Arcilla/Quitosano.
- Analizar el cambio en las propiedades mecánicas y físicas de películas de almidón reforzadas con arcilla modificada con quitosano sometidas a envejecimiento térmico y almacenamiento a temperatura ambiente.

El desarrollo de este proyecto de investigación fue posible gracias al apoyo financiero de Colciencias, la Universidad Industrial de Santander y el Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente - GIMBA, a través del proyecto Colciencias-UIS titulado “Desarrollo y aplicación de organoarcillas bentoníticas colombianas para la obtención de nuevos materiales poliméricos y filtros cerámicos” código Colciencias 1102-332-18536.

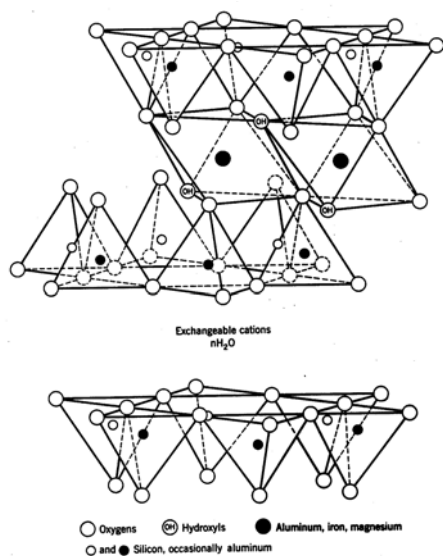
1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 MINERALES DE ARCILLA

Las arcillas se producen debido a la descomposición de los feldespatos por efecto de la meteorización. Desde el punto de vista mineralógico sus propiedades fisicoquímicas están determinadas por su estructura y por su tamaño de grano muy fino.

1.1.1 Estructura y composición

Las arcillas están compuestas por silicatos hidratados de aluminio y/o magnesio, con cantidades significativas de hierro, níquel, cromo y otros cationes presentes en la estructura como una sustitución isomórfica.



Presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos (SiO)₄⁻⁴ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas de extensión infinita y fórmula (Si₂O₅)⁻², que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas, los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar sustituido por Al⁺³ o Fe⁺³.

Figura 1. Estructura de la arcilla [3]

1.1.2 Propiedades Fisicoquímicas

Estas propiedades están relacionadas con su pequeño tamaño de partícula (siempre inferior a 78 μm), morfología laminar y posibilidad de sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan un valor elevado del área superficial y una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido.

1.1.3 Clasificación

La montmorillonita es un filossilicato trilaminar octaédrico que pertenece a la clase silicatos, subclase filossilicatos, grupo esmectitas. La montmorillonita posee cationes trivalentes (Fe^{+3} ó Al^{+3}), además de los iones de intercambio, principalmente Na, Ca Mg y OH^- .

1.1.4 Arcillas modificadas

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una característica que poseen los filossilicatos. La bentonita posee una CIC de entre 60-90 meq/100g que resalta su particular afinidad al agua y a partículas inorgánicas. Esta propiedad le permite ser tratada con sustancias que penetran en la estructura y puedan llegar a cambiar sus propiedades y características naturales. Por ejemplo si la arcilla es tratada con un reactivo orgánico apropiado, es posible modificar su comportamiento natural hidrofílico y tornarla organofílica.

1.2 EL ALMIDÓN

Los granos de almidón están formados por macromoléculas organizadas en capas. Dos estructuras poliméricas diferentes componen los almidones: la amilosa y la amilopectina. Cerca del 20% de la mayoría de los almidones es amilosa y el 80% amilopectina.

1.2.1 Propiedades estructurales

Las moléculas de amilosa, situadas en las capas interiores, están compuestas de moléculas de glucosa unidas por enlaces glicosídicos α -1,4 (Figura 2) en cadenas no ramificadas o enrolladas en forma de hélice.

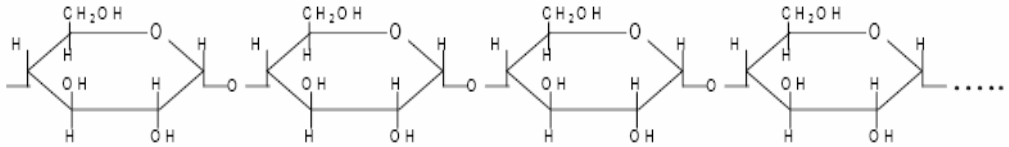


Figura 2. Segmento lineal de la amilosa ^[10].

La estructura de la amilopectina, situada en las capas exteriores, es diferente a la de la amilosa. Las moléculas de la amilopectina contienen enlaces glicosídicos α -1,4 y α -1,6, como se observa en la Figura 3.

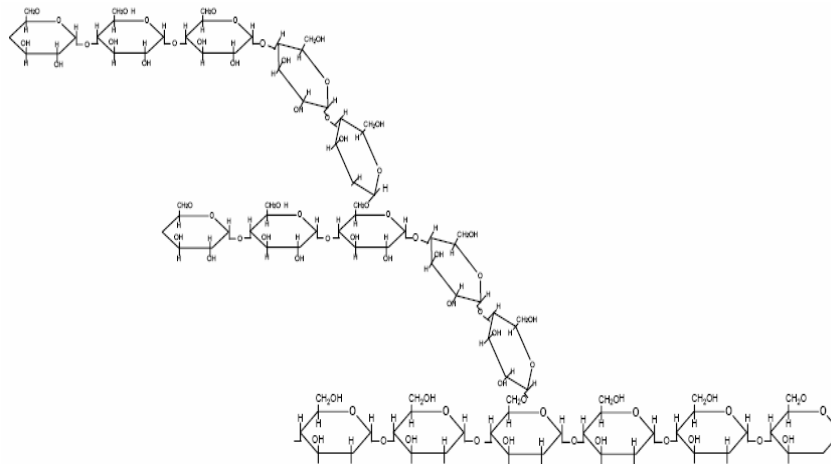


Figura 3. Segmento de cadena ramificada de la amilopectina ^[10].

Una de las propiedades más importantes del almidón natural es su semicristalinidad donde la amilopectina es el componente dominante para la cristalización. La parte amorfa está formada por regiones ramificadas de amilopectina y amilosa. Las propiedades significativas del almidón, tales como su resistencia mecánica y flexibilidad, dependen de la resistencia y carácter de la región cristalina, la cual depende de la relación de amilosa y amilopectina y por lo tanto del tipo de planta, de la distribución del peso molecular, del grado de ramificación y del proceso de conformación de cada componente del polímero.

1.2.2 Gelatinización y desestructuración

La gelatinización se define como la pérdida de cristalinidad de los granos de almidón en presencia de calor y altas cantidades de agua con muy poca o ninguna despolimerización. Durante la gelatinización el agua penetra inicialmente en las regiones amorfas iniciando el hinchamiento; luego el agua desaloja las cadenas de almidón desde la superficie de los cristales a medida que la temperatura aumenta.

El proceso de desestructuración del almidón natural es la transformación de los granos de almidón semicristalino en una matriz homogénea de polímero amorfo y en el rompimiento de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de almidón. La desestructuración también puede ocurrir cuando se aplica calor.

Las películas poliméricas como principal aplicación del TPS, se comercializan en el mundo para ser empleadas como material de embalaje, recubrimiento y empaque de frutas, verduras, compost y basura. En el sector agrícola se usan en forma de acolchados, politúneles, invernaderos, protectores de insecticidas, entre otros. En Colombia, la principal aplicación está en los invernaderos de floricultura, sin embargo se espera un incremento en aplicaciones como el politunel y el acolchado ^[11].

La creciente demanda de estas películas plásticas ha creado la necesidad de métodos para evaluar su envejecimiento, en campos de cultivo y en plantas de tratamiento de residuos sólidos. La descomposición de estos polímeros biodegradables puede suceder por agentes microbiológicos (bacterias y hongos), por agentes químicos (enzimas) y por foto-degradación ^{[1][4]}.

Una forma conveniente de medir el envejecimiento de las películas es por medio de la evaluación de las propiedades mecánicas a lo largo de un tiempo de experimentación. Diversos estudios han analizado el cambio en el porcentaje de elongación de una película con almidón en varios meses de ejecución de la prueba. La pérdida de peso de una muestra a lo largo de un período de

degradación, se encuentra registrada como un indicador del envejecimiento de un polímero ^[4].

1.3 QUITINA Y QUITOSANO

El principal derivado de la quitina es el quitosano, producido por la desacetilación alcalina de la misma. La quitina es el principal constituyente del exoesqueleto de crustáceos e insectos y de la pared celular de hongos y microorganismos. El quitosano también se produce naturalmente en algunos hongos, pero su ocurrencia es mucho menos extendida que la de la quitina. El quitosano es poli [beta (1 → 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosamina] y su estructura idealizada se muestra en la figura 4. Comercialmente el quitosano tiene aproximadamente un 85% de desacetilación ^{[3][14]}.

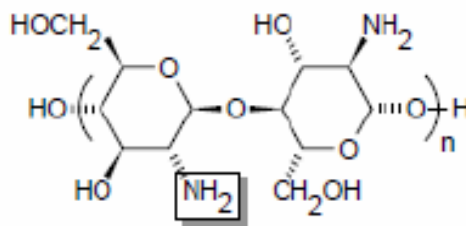


Figura 4. Estructura del Quitosano ^[3]

Estudios previos han demostrado que el quitosano es una sustancia que bajo condiciones adecuadas puede producir una modificación de las propiedades superficiales y estructurales de las arcillas bentoníticas, al ser puestas en contacto con una disolución de ese modificante ^[3]. En soluciones ácidas, el quitosano muestra una amplia estructura debido a su naturaleza policationica que se traduce en una buena miscibilidad con la arcilla y una posible intercalación por medio de intercambio catiónico ^[6], a diferencia de otros polisacáridos análogos, con estructuras enrolladas o helicoidales, que sólo son absorbidos en la superficie exterior de la arcilla.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este trabajo de investigación se orientó a evaluar el efecto del envejecimiento sobre las propiedades físicas y mecánicas de películas poliméricas obtenidas a partir de compuestos de almidón reforzado con arcilla modificada con quitosano, un polisacárido derivado de la quitina.

Tomando como base la bibliografía consultada, se planteó un diseño de experimentos comparando dos variables críticas: el tiempo de exposición y el tipo de envejecimiento; las cuales permitieron evaluar el cambio en las propiedades físicas y mecánicas de las muestras. El diseño planteado requirió la elaboración de 14 películas poliméricas, con réplica, tal como se describe en la Tabla 1.

A continuación se presenta el diagrama de la metodología empleada.



Figura 5. Diagrama de la metodología experimental empleada.

Tabla 1. Diseño de experimentos

Tipo de Envejecimiento	Tiempo de exposición (días)	Número de películas
TÉRMICO	2	2
	4	2
	8	2
	12	2
	16	2
A TEMPERATURA AMBIENTE	2	2
	16	2

2.1 SEPARACIÓN DE LA FRACCIÓN ARCILLOSA

La arcilla colombiana que se empleó para el desarrollo de ésta investigación es una muestra de bentonita sódica de nombre comercial ARSIL® proveniente del Valle del Cauca; ésta muestra contiene aproximadamente 76.51% de montmorillonita, 15.14% cuarzo y 8.35 de compuestos amorfos.

La fracción arcillosa empleada en este proyecto se encuentra concentrada en los tamaños más finos, menores a malla Tyler # 400, equivalente a 38 micrones.

2.2 MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LA ARCILLA

El polisacárido utilizado para la organomodificación fue quitosano de alto peso molecular, grado analítico suministrado por químicos ALDRICH ^[14]. La relación Arcilla:Quitosano fue de 50% p/p, con la cual se obtienen resultados efectivos de modificación e integración estructural a la arcilla ^[3].

A continuación se enuncian las etapas requeridas en la modificación:

1. Preparación de la solución modificante
2. Dispersión y modificación de la arcilla
3. Lavado de la organoarcilla
4. Secado y macerado
5. Tamizado (malla Tyler # 400)

2.3 SELECCIÓN DEL PORCENTAJE DE GLICERINA

Se elaboraron 7 películas de almidón sin refuerzo mediante la técnica Solvent Casting, cada una con diferente porcentaje de glicerina (0, 10, 20, 25, 30, 35 y 40% p/p respecto al almidón), con el fin de evaluar la influencia de la relación almidón/glicerina en el comportamiento mecánico de las películas, las cuales se caracterizaron mediante ensayos de Tensión y Absorción de agua.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

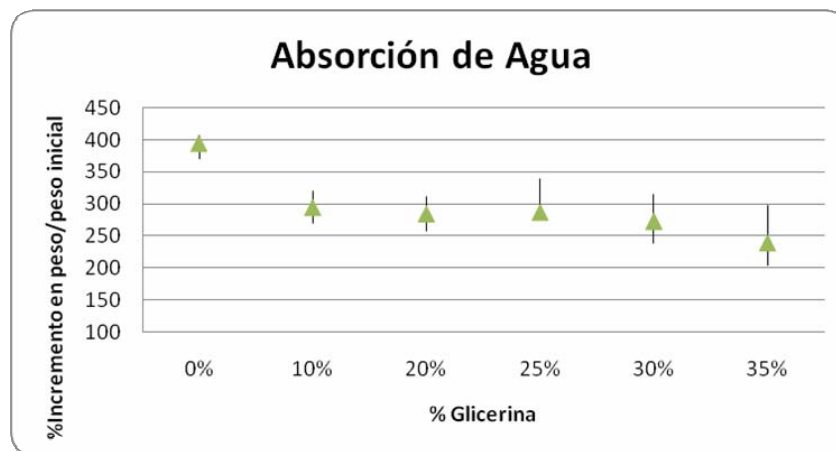


Figura 6. Prueba de absorción de agua a películas de almidón sin refuerzo con porcentajes variables de glicerina.

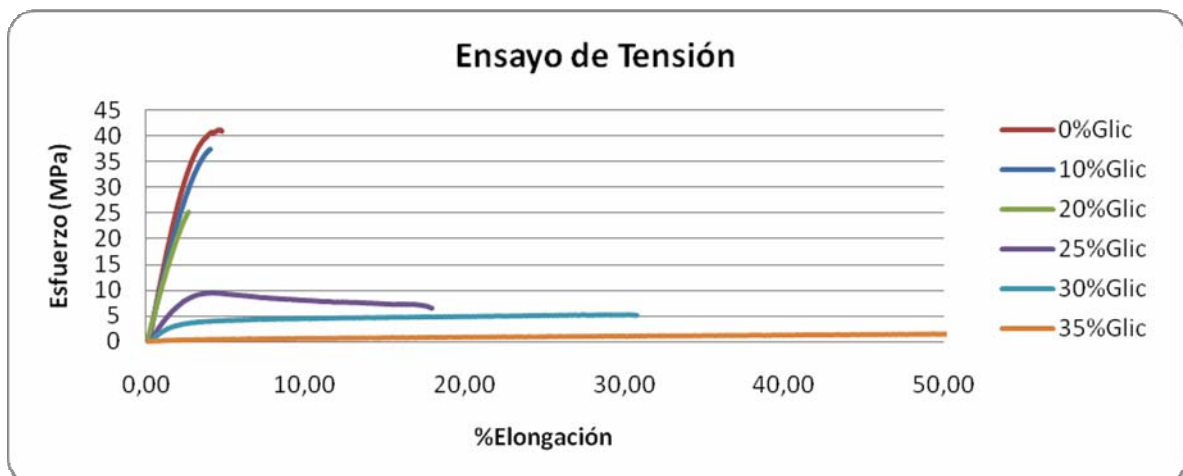


Figura 7. Ensayo de tensión a películas de almidón sin refuerzo con porcentajes variables de glicerina.

Las películas elaboradas con porcentajes de glicerina mayores al 25%, fueron más plásticas, impidiendo en algunos casos su desmolde, como ocurrió con la muestra 40% de Glicerina, que no pudo ser caracterizada. Las muestras con 30% y 35% de Glicerina, se pegaron al micrómetro empleado para medir su espesor.

Se observa que, a porcentajes iguales o menores al 20% de glicerina, el comportamiento mecánico de las películas es bastante frágil. Por el contrario, a porcentajes superiores al 20% de glicerina, las películas son más dúctiles. Para los restantes ensayos, se escogió el porcentaje de 25% de glicerina, porque presentó un comportamiento más plástico y permitió su fácil manipulación.

2.4 ELABORACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS

El porcentaje de arcilla modificada con quitosano apropiado para obtener películas uniformemente estables es 5% p/p respecto al almidón, en el orden de mezclado almidón-arcilla modificada ^[10].

Empleando éstos valores, la elaboración de las películas poliméricas se realizó mediante la técnica Solvent Casting, disolviendo el almidón en una solución de agua destilada y glicerina, a la cual se agregó la arcilla modificada dispersada previamente en agua destilada, agitando durante una hora. La mezcla se vertió sobre un molde de acetato dispuesto sobre una base de vidrio y un marco de acrílico.

Para su secado, las películas se almacenaron en una cámara de madera a temperatura ambiente, durante dos días. Una vez secas, las películas se desmoldaron y se cortaron las probetas de acuerdo a las dimensiones requeridas para sus posteriores ensayos. Finalmente, se dispusieron las probetas según el tipo de envejecimiento y el tiempo de exposición. El espesor de las probetas varió entre 0,9 y 1,1 mm y fue medido utilizando un micrómetro marca Micrometer

Modelo 549 con una precisión de 10^{-5} pulgadas, de acuerdo con la Norma ASTM D6988^[21].

2.5 ENVEJECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS POLIMÉRICAS

Según la norma ASTM D883 ^[15], la palabra *Envejecimiento* es un término estándar que se refiere al “*proceso de exposición del material a ciertos ambientes durante un intervalo específico de tiempo*”.

Con base en la norma ASTM D3045 ^[16], se dispusieron las muestras durante 5 tiempos de envejecimiento (2, 4, 8, 12 y 16 días) a dos condiciones de exposición: secado en horno a temperatura constante de 50°C y almacenado dentro de un recipiente hermético a temperatura ambiente y humedad relativa de 50% \pm 5.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS

La caracterización de las películas poliméricas permitió evaluar el efecto del envejecimiento a partir de diferentes técnicas.

2.6.1 Resistencia a la tensión

Los ensayos de tensión se realizaron de acuerdo con la Norma ASTM D882 ^[17], en un equipo Tinius Olsen H25KS con celda de carga de 500N, velocidad de 10mm/min, distancia entre mordazas de 10 cm, en el Laboratorio de Biomateriales de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander.

El material de las mordazas fue madera y la superficie entre mordazas se recubrió con caucho. Por cada película obtenida se ensayaron tres probetas con dimensiones de 2,5 cm x 18 cm, según lo establecido por la norma.

A partir de los datos de tensión-elongación obtenidos se determinaron las siguientes propiedades: Esfuerzo Máximo (MPa), % Elongación y Módulo de Young (MPa).

2.6.2 Análisis de Grupos Funcionales

Los espectros de Infrarrojo se obtuvieron con un Espectrofotómetro FT-IR 8400s del Laboratorio de Instrumentación Química de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander. En esta técnica, se analizaron las mismas películas de envejecimiento a 2, 4, 8, 12 y 16 días (con su respectiva réplica) con espesores de 0.04 mm. Los espectros obtenidos se compararon con el espectro de la película de almidón sin refuerzo y sin envejecer con el fin de evaluar posibles cambios estructurales durante el envejecimiento.

2.6.3 Análisis de Pérdida de Peso

Este ensayo se realizó según la norma ASTM D2288 ^[18], registrando datos de pérdida de peso de una misma película, la cual se expuso a cada tiempo de almacenamiento establecido (2, 4, 8, 12 y 16 días) y envejecimiento térmico sobre bandejas dentro del horno a 50°C.

2.6.4 Porcentaje de Absorción de agua

El porcentaje de absorción de agua se evaluó de acuerdo a la Norma ASTM D570 ^[19], sumergiendo las muestras en agua destilada a temperatura ambiente durante 30 min. El acondicionamiento previo de cada muestra se realizó en un horno a temperatura constante de 50°C durante dos horas, según la norma ASTM D618^[20].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Tabla 2 se presenta la nomenclatura utilizada para la identificación de las películas de almidón (ALM), y las películas con 5% de arcilla modificada (5AM), así como el tipo de envejecimiento y el tiempo de exposición al cual fueron sometidas.

Tabla 2. Identificación de las películas poliméricas.

Muestra	Descripción	Tiempo de exposición	Tipo de envejecimiento
ALM	Película de almidón	0 días	Ninguno
ALM-2*	Película de almidón	2 días	T ambiente
ALM-16*	Película de almidón	16 días	T ambiente
ALM-2	Película de almidón	2 días	Térmico
ALM-4	Película de almidón	4 días	Térmico
ALM-8	Película de almidón	8 días	Térmico
ALM-12	Película de almidón	12 días	Térmico
ALM-16	Película de almidón	16 días	Térmico
ALM-5AM-2*	Película de almidón y arcilla modificada	2 días	T ambiente
ALM-5AM-16*	Película de almidón y arcilla modificada	16 días	T ambiente
ALM-5AM-2	Película de almidón y arcilla modificada	2 días	Térmico
ALM-5AM-4	Película de almidón y arcilla modificada	4 días	Térmico
ALM-5AM-8	Película de almidón y arcilla modificada	8 días	Térmico
ALM-5AM-12	Película de almidón y arcilla modificada	12 días	Térmico
ALM-5AM-16	Película de almidón y arcilla modificada	16 días	Térmico

5AM: Arcilla modificada al 5%p/p; **ALM:** Almidón; *: Envejecimiento a T ambiente

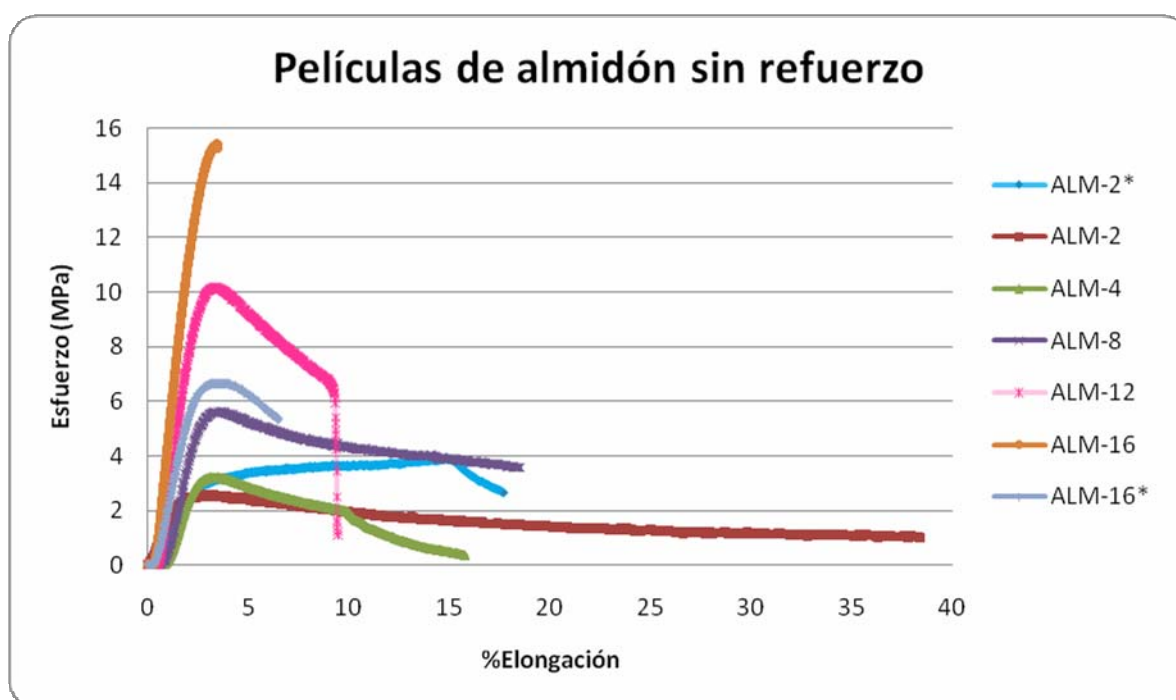
A continuación se presentan los resultados de la caracterización con cada una de las técnicas aplicadas a las muestras, empleando la nomenclatura descrita.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS POLIMÉRICAS

3.1.1 Resistencia a la tensión

Los valores promedio de los resultados del ensayo de tracción de las películas poliméricas compuestas de almidón sin refuerzo y almidón reforzado con arcilla modificada se muestran en las figuras 8 y 9, respectivamente.

Figura 8. Ensayo de tensión a películas de almidón sin refuerzo envejecidas térmicamente y a temperatura ambiente.



ALM: Almidón; *****: Envejecimiento a T ambiente

De los resultados obtenidos en el ensayo mecánico de tensión, se observa una tendencia general de las películas poliméricas a aumentar su rigidez, de acuerdo con el valor de Módulo de Young (ver Anexo A) y su resistencia máxima a la tensión (ver Anexo A). Además, se observa una disminución gradual del porcentaje de elongación (ver Anexo A) a medida que transcurre el tiempo de exposición. Las muestras sometidas a envejecimiento térmico se vuelven más

rígidas que aquellas almacenadas a temperatura ambiente, lo cual se comprueba comparando también sus valores de Módulo de Young para el día 16 de exposición, debido seguramente a que existe una migración mayor de plastificantes al ambiente por efecto de la temperatura.

Tanto las películas de almidón sin refuerzo (figura 8) como las de almidón reforzado con arcilla modificada (figura 9), muestran un comportamiento bastante dúctil para bajos tiempos de envejecimiento, lo cual es el resultado de la correcta selección del porcentaje de glicerina, cumplido en una etapa previa de ésta investigación.

Las películas de almidón sin refuerzo presentan valores de resistencia máxima a la tensión y porcentaje de elongación menores comparados con las películas de almidón reforzado con arcilla modificada (ver Anexo A); confirmando que la adición de arcilla montmorillonita y quitosano a la matriz de almidón, aumenta la resistencia mecánica y rigidez del material ^{[2][10]}. Éste comportamiento es constante durante el transcurso del tiempo de envejecimiento de las películas.

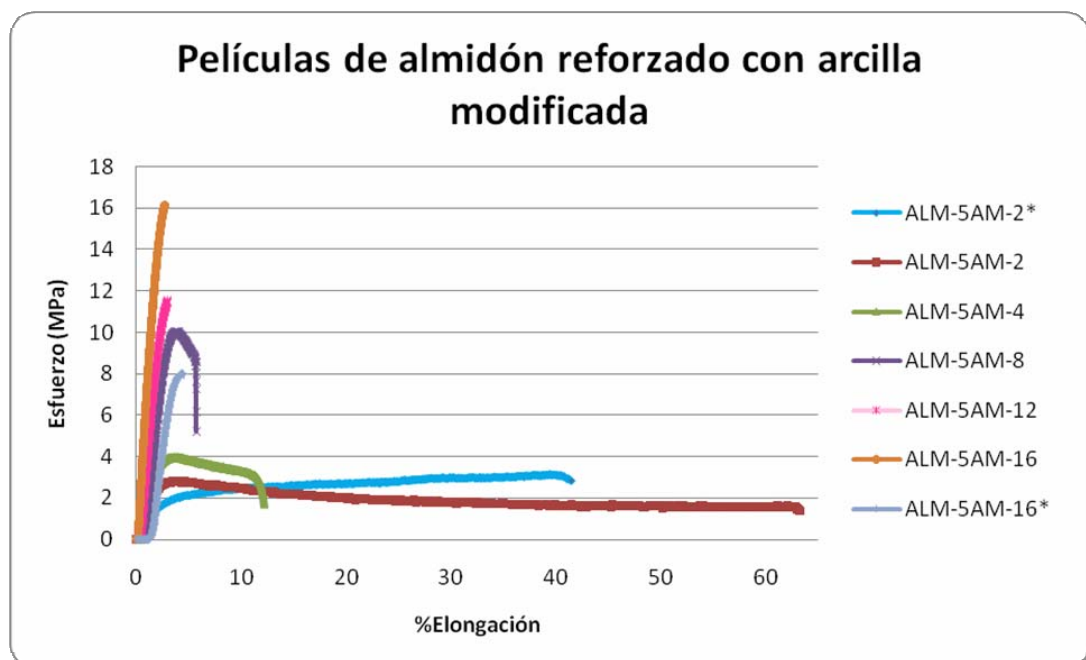


Figura 9. Ensayo de tensión a películas de almidón reforzado con arcilla modificada con quitosano envejecidas térmicamente y a temperatura ambiente.

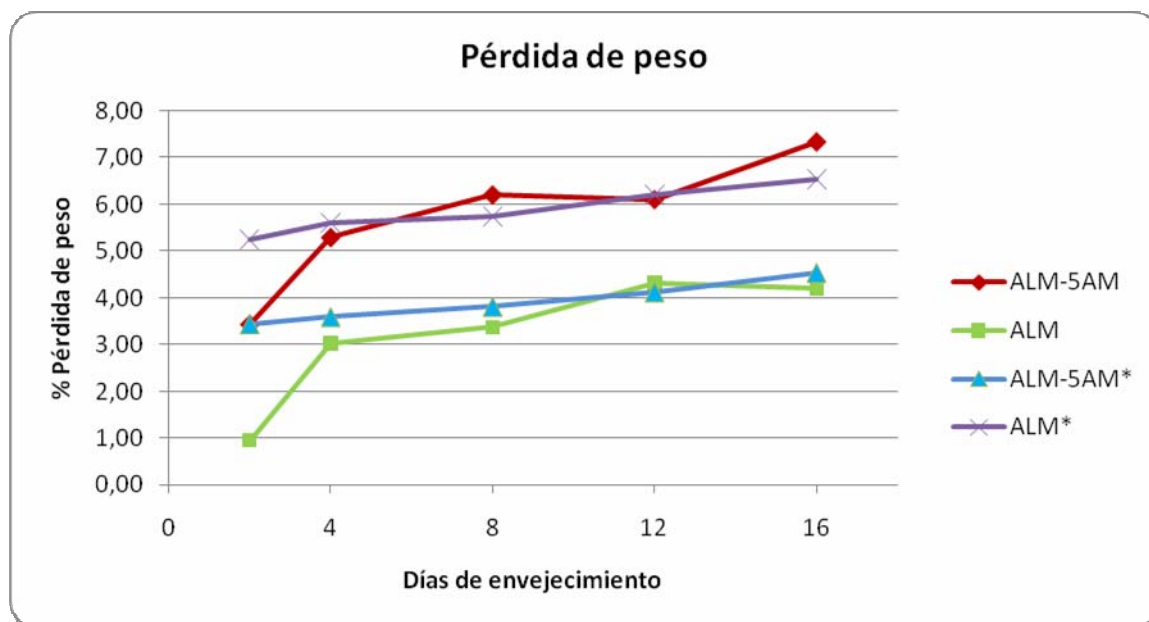
3.1.2 Análisis de Grupos Funcionales

Los espectros FT-IR obtenidos para cada película envejecida térmicamente (ver Anexo B) muestran que la modificación de la arcilla con quitosano es estable a lo largo del tiempo de envejecimiento, ya que los picos pueden distinguirse con claridad y no aparecen nuevos picos determinantes en la estructura.

3.1.3 Análisis de Pérdida de peso

Los resultados de la prueba de Pérdida de Peso se muestran en la figura 10.

Figura 10. Pérdida de peso de películas poliméricas envejecidas térmicamente y a temperatura ambiente.



5AM: Arcilla modificada al 5%p/p; **ALM:** Almidón; *: Envejecimiento a T ambiente

Tanto el envejecimiento a temperatura ambiente como el térmico ocasionaron aumentos evidentes en la fragilidad y contracción de las muestras, pérdida progresiva de flexibilidad observada por manipulación y evaporación de plastificantes (agua y glicerina). Este comportamiento ocurre debido a los diferentes procesos de reacomodamiento causados por la formación de puentes

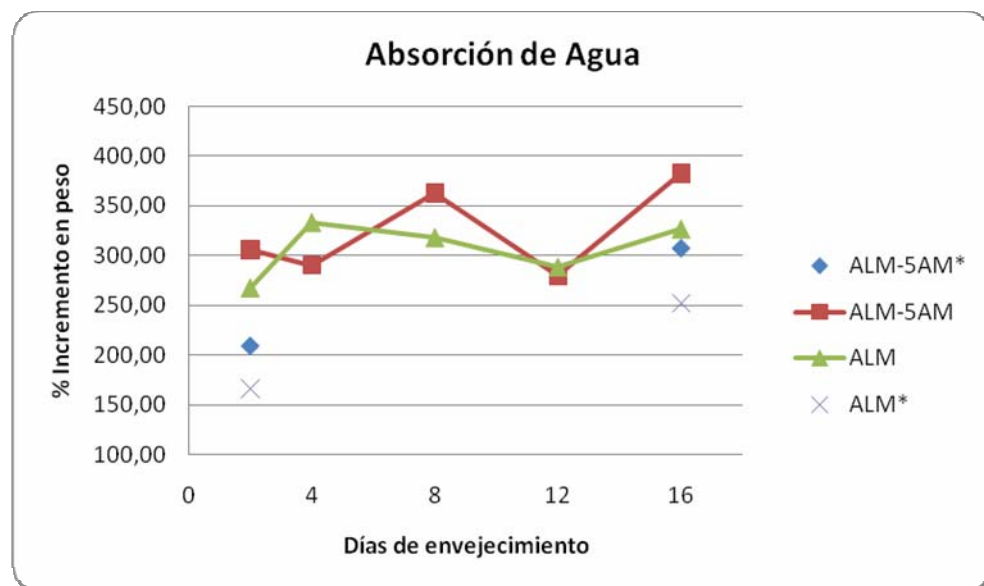
de hidrógeno entre las macromoléculas, después de expulsar moléculas de agua, plastificantes y otros solutos ^[13].

Al comparar las curvas de la figura 10, se observa que la tasa de pérdida de peso es mayor cuando las muestras se envejecen térmicamente (ALM y ALM-5AM) que cuando se almacenan a temperatura ambiente (ALM* y ALM-5AM*). Como es de esperarse, este comportamiento se refleja en cambios graduales en los porcentajes de plastificantes evaporados para las películas sometidas a envejecimiento térmico, mientras que las diferencias de pérdida de peso para las muestras envejecidas a temperatura ambiente no son grandes al transcurrir los días.

3.1.4 Porcentaje de Absorción de agua

Los resultados de la prueba de absorción de agua se muestran en la figura 11.

Figura 11. Absorción de agua de las películas poliméricas envejecidas térmicamente y a temperatura ambiente.



5AM: Arcilla modificada al 5%p/p; **ALM:** Almidón; *: Envejecimiento a T ambiente

Al comparar la figura 11 con los resultados de pérdida de peso (figura 10), se observa que las muestras de almidón reforzado con arcilla modificada tuvieron mayores porcentajes de pérdida de peso por evaporación de plastificantes y a su vez mostraron mayores niveles de absorción de agua; esto indica que posiblemente la arcilla modificada presente en la película puede crear puntos de fácil acceso en el material.

Es importante resaltar que todas las muestras presentan un comportamiento susceptible a la degradación con agua, lo cual favorece las condiciones de biodegradabilidad del material.

4. CONCLUSIONES

A través del trabajo realizado fue posible evaluar el efecto del envejecimiento sobre las propiedades mecánicas y físicas de películas poliméricas obtenidas a partir de compuestos almidón/arcilla/quitosano. Los resultados demostraron que el envejecimiento de las películas induce la fragilización a medida que transcurre el tiempo de exposición.

A partir de las pruebas preliminares para seleccionar el porcentaje adecuado de glicerina en la elaboración de películas de almidón termoplástico, se comprobó la influencia de la relación almidón/glicerina en el comportamiento mecánico de las películas, encontrándose que a porcentajes iguales o menores al 20% de glicerina el comportamiento mecánico de las películas es bastante frágil y a porcentajes superiores al 20% de glicerina, las películas son más dúctiles.

El efecto del envejecimiento sobre el comportamiento mecánico de las películas poliméricas se resume en una tendencia general a aumentar la rigidez del material y su resistencia máxima a la tensión y, a la vez, a disminuir el porcentaje de elongación a medida que transcurre el tiempo de envejecimiento.

El tipo de envejecimiento (térmico o a temperatura ambiente) influye en el porcentaje de evaporación de plastificantes; se observó que la tasa de pérdida de peso es mayor cuando las muestras se envejecen térmicamente que cuando se almacenan a temperatura ambiente.

Debido al efecto del envejecimiento, las películas presentaron un comportamiento susceptible a la degradación en agua, lo cual favorece las condiciones de biodegradabilidad del material.

La adición de arcilla modificada a la matriz de almidón mejora la resistencia mecánica del material, favorece la absorción de agua y aumenta el efecto de fragilización de las muestras a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bangyekan, Cholwasa. Preparation and properties evaluation de chitosan-coated cassava starch films. Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.
- [2] Kampeerapappun, Piyaporn. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. Carbohydrate polymers 67.
- [3] Pabón Sánchez, Jhon Freddy. Obtención y caracterización de una arcilla bentonítica colombiana modificada con quitosano con potencial aplicación como refuerzo de materiales compuestos poliméricos. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, 2009.
- [4] Briassoulis D. Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under real field conditions. Department of Agricultural Engineering. Agricultural University of Athens, Greece 2005.
- [5] Ruiz A, Gladys. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. Ingeniería y Ciencia, volumen 2, número 4. 2006.
- [6] Wang, S.F; et al. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. Institute of Materials Research and Engineering and Fujian Normal University, Department of Chemistry. 2005.
- [7] Darder, Margarita; et al. Biopolymer – Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC). Madrid, España. 2003
- [8] Barrera, Marcy; Mejía Adriana. Preparación de nanocompuestos de polímero silicato usando bentonitas colombianas modificadas. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2006.
- [9] Palacios, Jhon Freddy. Desarrollo de materiales compuestos a partir de bentonitas colombianas modificadas embebidas en una matriz polimérica de polietilen-tereftalato (P.E.T). Tesis de maestría. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga, 2008.

- [10] Caballero Rey, Mónica Rocío. Obtención y Caracterización de películas poliméricas de Almidón Termoplástico/Arcilla modificada con Quitosano. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, 2010.
- [11] Jiménez, Isabel. Plásticos en la agricultura: ¿Hacia dónde está el crecimiento? Artículo disponible en: <http://www.plastico.com>.
- [12] Villada, H. 2005. Influencia de mezclas de almidón agrio, perfil de temperatura y velocidad de tornillo de un extrusor sencillo en la producción de almidón termoplástico, su caracterización físico-química, mecánica, microestructural y comportamiento durante el almacenamiento. Tesis Ph. D., Universidad del Valle, Cali.
- [13] Acosta, Villada y Prieto; Envejecimiento de almidones termoplásticos agrios de yuca y nativos de papa por Microscopía de fuerza atómica, Rev. Inf. Tecnol, ISSN: 0718-0764 (en línea). Disponible en <http://www.scielo.cl>.
- [14] ALDRICH ®. Chitosan – A Technologically Important Biomaterial. Disponible en <http://www.sigmaaldrich.com>
- [15] Norma ASTM D883. Standard Terminology Relating to Plastics. 2000.
- [16] Norma ASTM D3045. Standard Practice for Heat Aging of Plastics Without Load. 1992.
- [17] Norma ASTM D882. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. 2001.
- [18] Norma ASTM D2288. Standard Test Method for Weight Loss of Plasticizers on Heating. 1997.
- [19] Norma ASTM D570. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. 1998.
- [20] Norma ASTM D618. Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. 2000.
- [21] Norma ASTM 6988. Standard Guide for Determination of Thickness of Plastic Film Test Specimens. 2003.

ANEXOS

Anexo A

Propiedades mecánicas obtenidas mediante el ensayo de tensión

PELICULA	%Elongación máx.	Resistencia máx. (MPa)	Módulo de Young (MPa)
0%Glic	18,90	49,23	1658,00
10%Glic	6,15	37,54	1378,00
20%Glic	2,70	25,17	1205,00
25%Glic	20,50	10,44	558,00
30%Glic	71,70	5,25	249,30
35%Glic	103,88	2,38	16,45

Tabla 1. Propiedades mecánicas obtenidas para películas de almidón con porcentajes variables de glicerina

	Módulo de Young (MPa)		Resistencia máx. (MPa)		%Elongación máx	
	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.
ALM-2	161.8	0.51	2.57	0.48	38.40	11.10
ALM-4	257.8	1.04	3.26	1.01	15.80	4.57
ALM-8	328.4	3.48	5.66	4.05	18.50	9.25
ALM-12	490.5	2.47	10.20	2.86	9.46	2.74
ALM-16	741.0	4.1	15.44	5.45	3.52	1.02
ALM-2*	109.5	0.31	2.29	0.60	11.00	3.19
ALM-16*	359.1	0.15	6.68	2.14	6.51	1.88

Tabla 2. Propiedades mecánicas obtenidas para películas de almidón sin refuerzo envejecidas térmicamente y a temperatura ambiente.

	Módulo de Young (MPa)		Resistencia máx. (MPa)		%Elongación máx	
	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.
ALM-5AM-2	164.6	0.83	2.82	0.41	63.23	18.28
ALM-5AM-4	257.3	1.36	3.98	0.96	12.20	3.53
ALM-5AM-8	554	3.27	10.06	3.85	5.77	1.67
ALM-5AM-12	616	2.12	11.54	4.05	3.04	0.88
ALM-5AM-16	885	4.8	16.12	5.26	2.75	0.80
ALM-5AM-2*	100	0.46	2.03	0.26	60.30	17.44
ALM-5AM-16*	457.6	0.21	8.01	3.22	4.54	1.31

Tabla 3. Propiedades mecánicas obtenidas para películas de almidón reforzado con arcilla modificada envejecidas térmicamente y a temperatura ambiente.

Anexo B Espectros de Infrarrojo

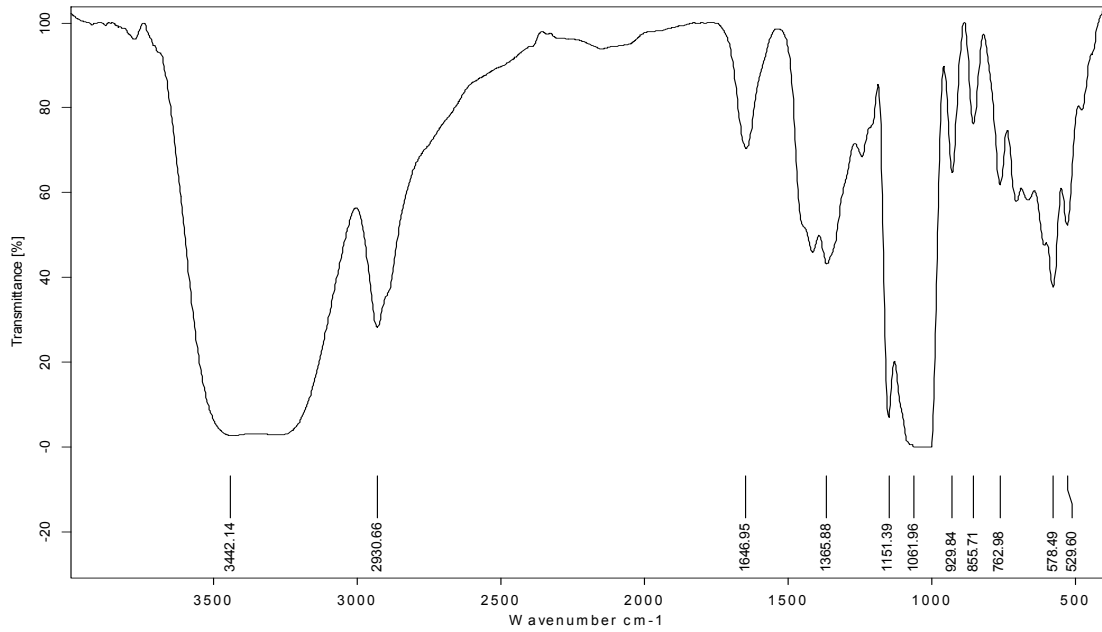


Figura 1. Película de almidón sin refuerzo no envejecida

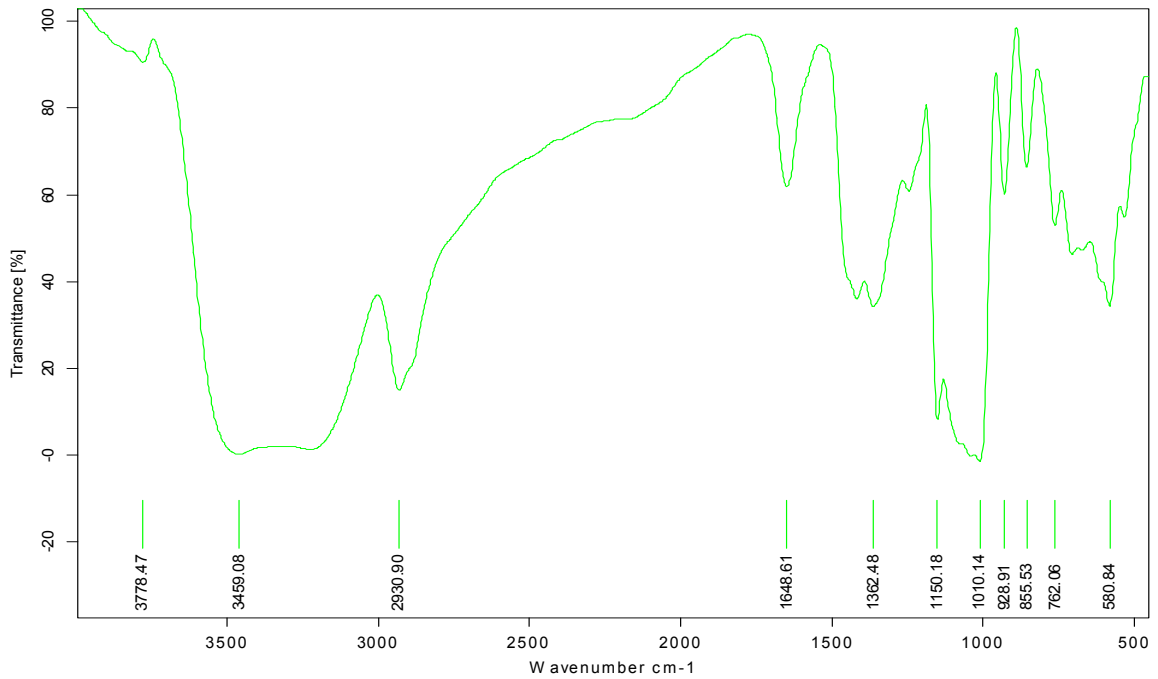


Figura 2. Película de almidón sin refuerzo envejecida a 2 días

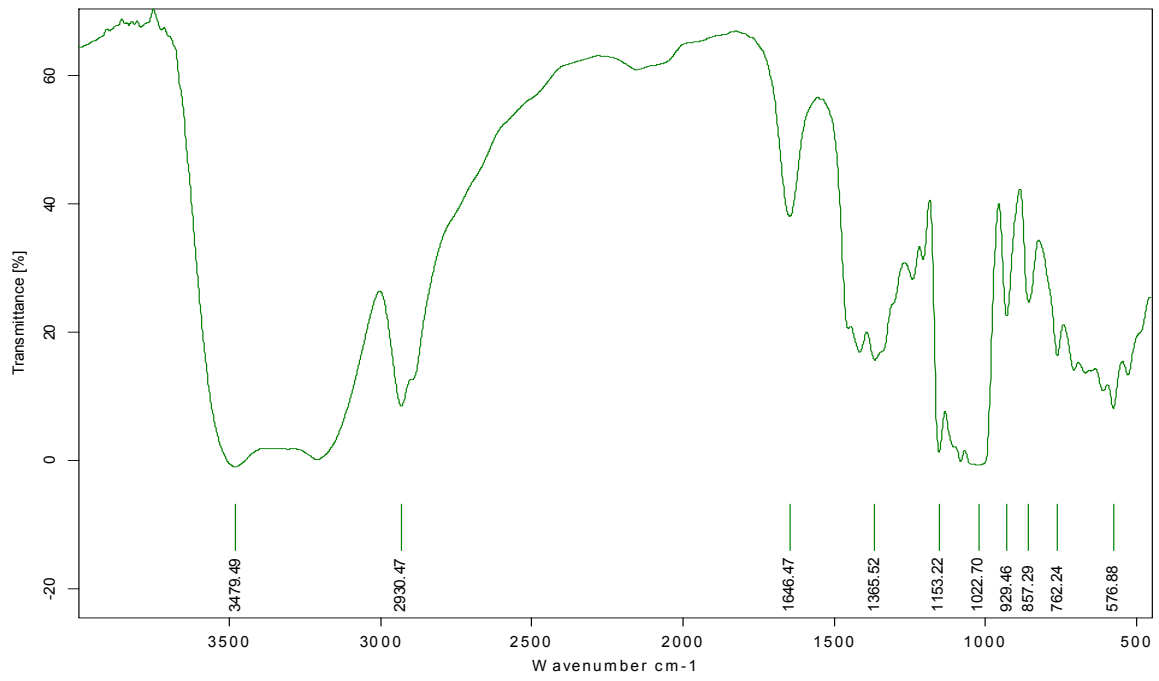


Figura 3. Película de almidón sin refuerzo envejecida a 4 días

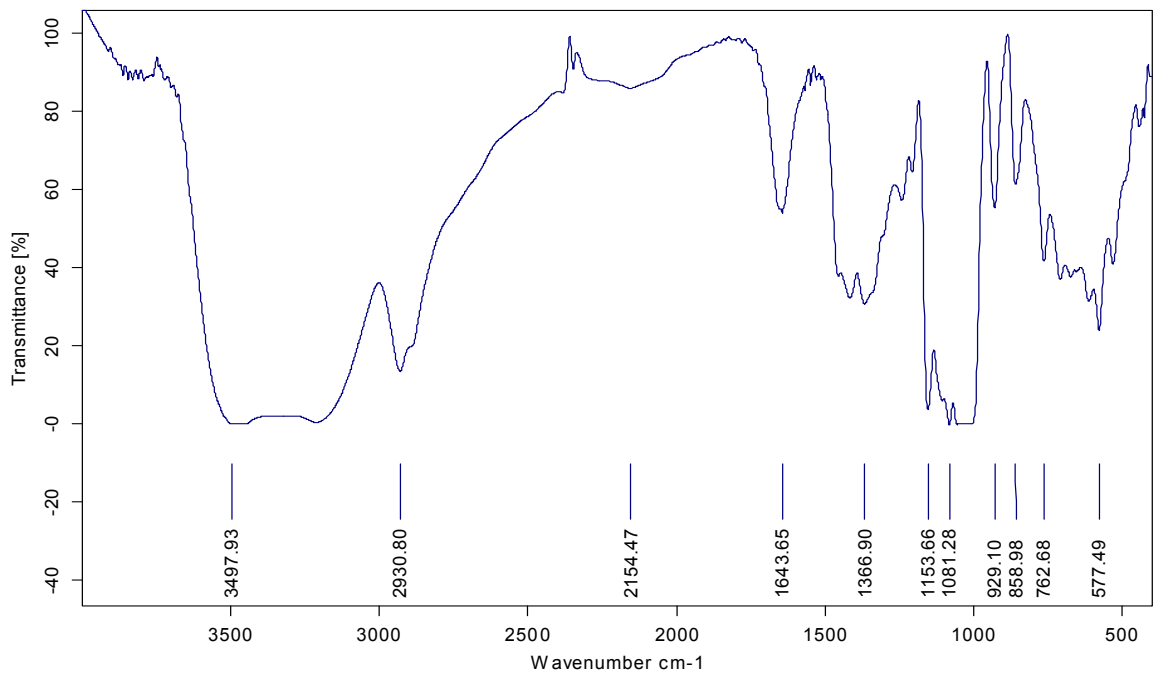


Figura 4. Película de almidón sin refuerzo envejecida a 16 días

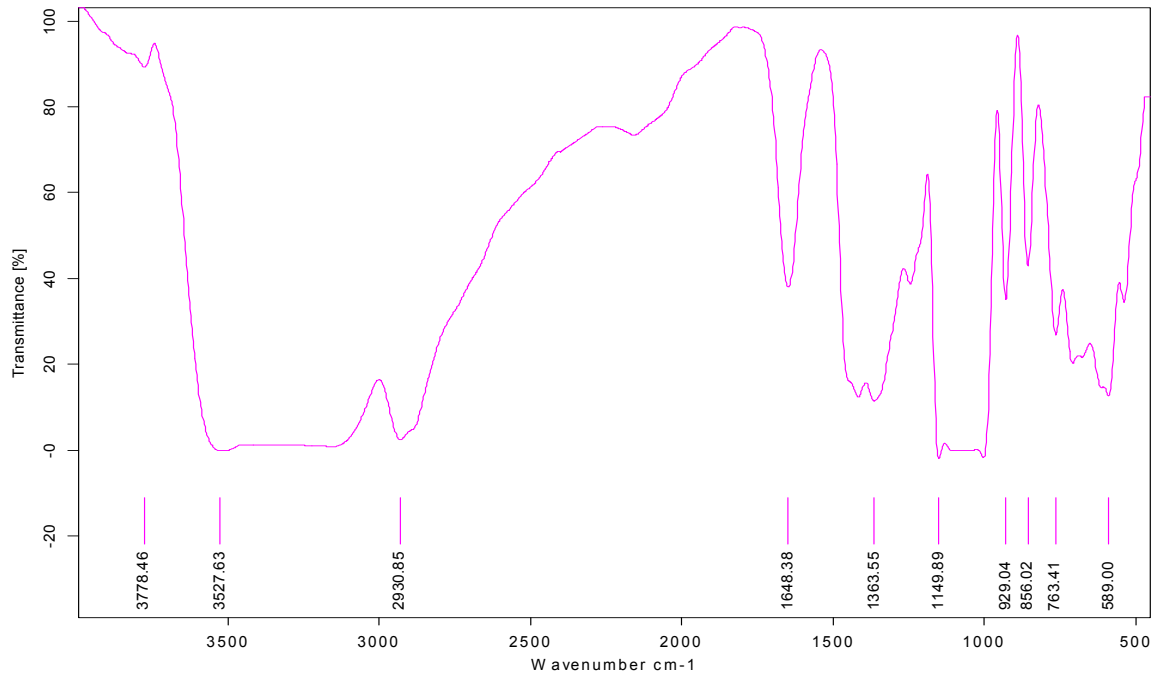


Figura 5. Película de almidón reforzado con arcilla modificada envejecida a 2 días

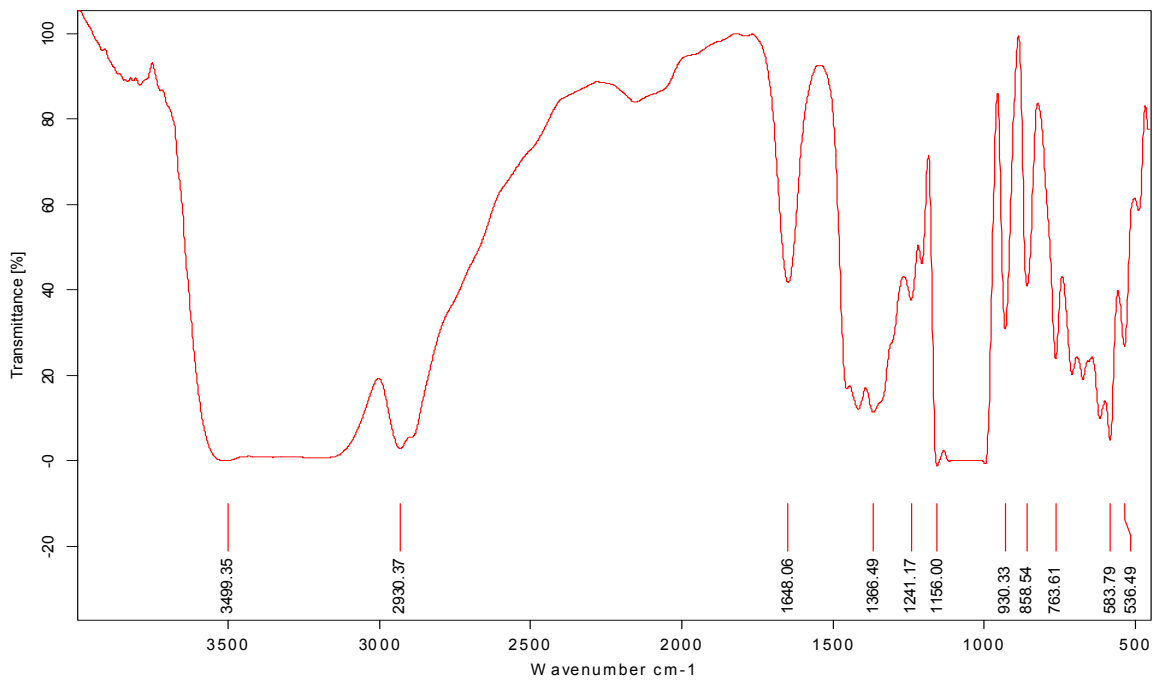


Figura 6. Película de almidón reforzado con arcilla modificada envejecida a 4 días

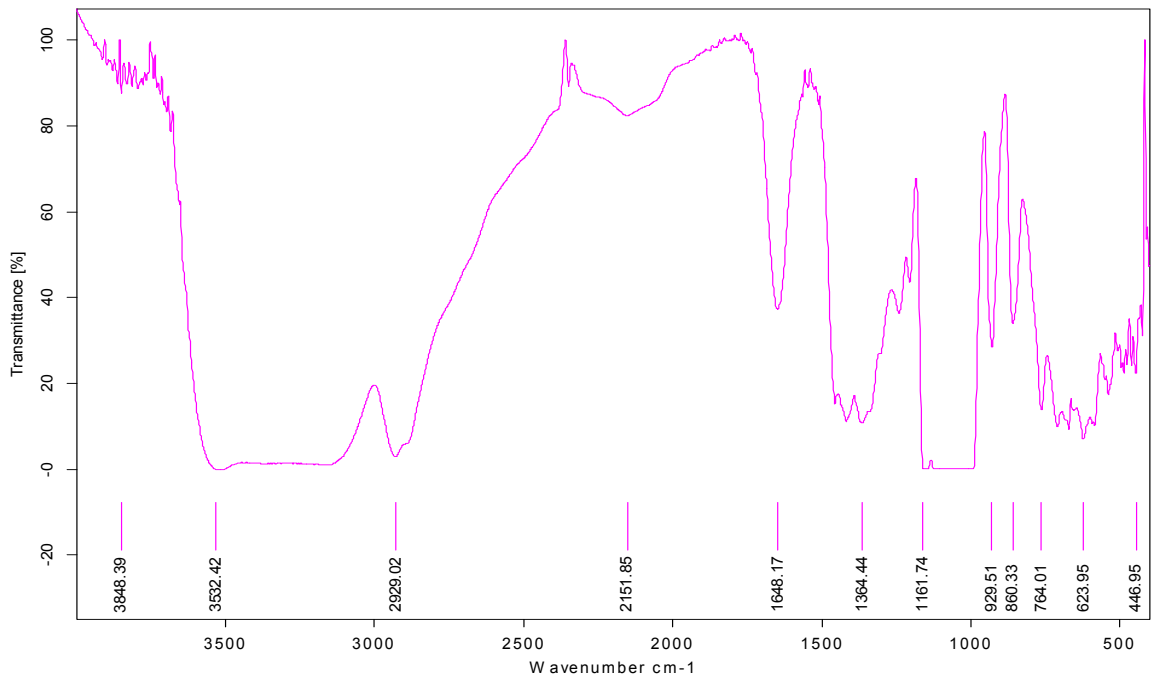


Figura 7. Película de almidón reforzado con arcilla modificada envejecida a 16 días