

Estudio de la Cera Carnauba como Compatibilizante en Mezclas Poli (ácido láctico)-Almidón de Achira (*Canna edulis*)

Silva, Myrian¹; Encalada, Katherine¹; Valle, Vladimir¹

¹Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria, Quito, Ecuador

Resumen: La marcada diferencia en la afinidad del poli (ácido láctico) (PLA) y almidón requiere la búsqueda de nuevas alternativas de compatibilizantes no tóxicos, es así que el objetivo de la presente investigación es evaluar la miscibilidad de mezclas de PLA-almidón de achira-glicerol a diferentes concentraciones (1-5 %) de cera carnauba. Las mezclas fueron procesadas en una cámara de mezclado a 120 °C, durante 20 min, a velocidad de giro de 90 rpm; posteriormente fueron prensadas a 120 °C y 21 MPa durante 10 min. Los resultados, evaluados a través de microscopía óptica y ensayos mecánicos, mostraron la factibilidad del uso de este compatibilizante, obteniéndose mayor homogeneidad de las mezclas al emplearse 1% de cera carnauba. Se concluyó que el tamaño y distribución de las heterogeneidades existentes en el material provocó concentradores de tensiones que a su vez provocaron elevada variabilidad en las propiedades mecánicas estudiadas.

Palabras clave: Poli(ácido láctico), Almidón de achira, Cera carnauba, Miscibilidad.

Study of Carnauba Wax as Compatibilizer in Polylactide-Achira Starch (*Canna edulis*) blends

Abstract: The huge difference in terms of affinity between polylactide (PLA) and starch demands to find new alternatives of non-toxic compatibilizers. In this sense, the present paper aims to evaluate the miscibility of PLA, achira starch and glycerol at different amounts of carnauba wax (1-5 %). The methodology consisted of mixing the components into a rheometer at 120 °C, for 20 min at a rotational speed of 90 rpm, then they were pressed at 120 °C and 21 MPa during 10 min. The results obtained throughout optical microscopy and mechanical test, shown a feasible use of carnauba wax as compatibilizer of this blend. Additionally, the highest homogeneity was obtained while the compatibilizer were at 1%. In conclusion, the size and distribution of heterogeneities presented over the material caused stress concentrators which resulted in an important variability over the mechanical properties.

Keywords: Polylactide, Achira starch, Carnauba wax, Miscibility.

1. INTRODUCCIÓN

La excesiva generación de residuos plásticos tradicionales ha ocasionado una constante preocupación en torno a su estrategia de manejo (Yokesahachart y Yoksan, 2011). En la actualidad, varias son las alternativas propuestas para la gestión de los materiales poliméricos tradicionales; no obstante, el desarrollo e innovación de biopolímeros es una de las opciones que ha tomado mayor interés, puesto que representa una alternativa viable para potenciar el uso de materias primas renovables así como también la disminución de la contaminación ambiental (Ren et al., 2009).

En esta perspectiva, el poli (ácido láctico) (PLA) es uno de los polímeros biodegradables de mayor aplicabilidad (Shirai et al., 2013). Este polímero es un poliéster alifático termoplástico biodegradable que puede ser obtenido a partir de materias primas renovables (Rasal et al., 2010). El PLA posee una excelente capacidad de descomposición y fácil procesabilidad. Sin embargo, su alto costo y relativa

fragilidad constituyen una limitante para extender su espectro de aplicaciones (Shi et al., 2011; Wang et al., 2001). Es así que, con el objetivo de disminuir el costo de producción, se ha propuesto el uso del PLA en mezclas con otras materias primas naturales (Ke y Sun, 2001; Shen et al., 2009).

El almidón es uno de los polímeros naturales más empleados debido a su bajo costo y disponibilidad en varias fuentes botánicas (Laycock y Halley, 2014). En el Ecuador, el almidón de achira (*Canna edulis*) constituye un recurso natural autóctono de la zona andina que contiene alrededor de 22 % de amilosa (Barrera et al., 2004; Moorthy et al., 2006). A pesar de la abundancia de esta materia prima, su baja procesabilidad requiere que se lleven a cabo procesos de plastificación; para tal efecto se ha estudiado la obtención de almidón termoplástico (TPS) por medio de la acción de varios agentes tales como: oligómeros de ácido láctico, ésteres de citrato, sorbitol, glicerol, polietilenglicol y polipropilenglicol (Olivato et al., 2012; Shirai et al., 2015). A pesar del notable desarrollo en la plastificación de los almidones, existe una limitante para su uso debido principalmente a su alta hidrofiliidad (Ning et al., 2009). Durante la última década se han reportado varios estudios sobre mezclas PLA-TPS, en los cuales se busca mejorar la

vladimir.valle@epn.edu.ec
Recibido: 15/07/2016
Aceptado: 16/01/2016
Publicado: 15/04/2017

compatibilidad entre los dos polímeros; incompatibilidad ocasionada por la marcada diferencia en la afinidad con el agua que presentan sus microestructuras (Wang et al., 2008; Favaro et al., 2012). Se han planteado numerosos mecanismos para mejorar la miscibilidad de la mezcla PLA-TPS, los mismos que involucran el uso de moléculas anfífilas o agentes de acoplamiento (Teixeira et al., 2012). Específicamente, se ha estudiado el efecto del anhídrido maleico, diisocianatos o peróxidos sobre las propiedades funcionales de las mezclas PLA-TPS (Schwach et al., 2012). No obstante, los compatibilizantes de origen sintético son en muchos casos agentes tóxicos que pueden migrar durante el tiempo de servicio del producto final (Yokesahachart y Yoksan, 2011; Shogren et al., 2011)

Dentro de este marco referencial, la presente investigación pretende estudiar el efecto de la cera carnauba como agente compatibilizante en la miscibilidad de las mezclas PLA-Glicerol-Almidón de achira y complementarlo a través del estudio de su comportamiento mecánico.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

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 de la comercializadora CAMARI, glicerol (99,8 % de pureza) provisto por Toptrading Productos Químicos. El agente compatibilizante empleado fue cera carnauba (CC) (grado técnico) adquirida de La Casa de los Químicos Laquin CIA. LTDA. Adicionalmente, se empleó estearato de zinc (grado técnico) como agente desmoldante.

2.2 Formulación de mezclas

Previo a la mezcla de los componentes, el almidón nativo fue secado durante 2 h a 40 °C. Una vez acondicionado el almidón, se realizó un estudio preliminar de la influencia de la cera carnauba sobre la miscibilidad de la mezcla PLA-almidón-glicerol, para lo cual se fijó la cantidad de PLA en 50 % de la mezcla total y una relación constante A:G de 1:1, mientras que se ensayó el efecto del compatibilizante para cinco proporciones: 1 %, 2 %, 3 %, 4 % y 5 %. Para facilitar la procesabilidad de la mezcla, se añadió estearato de zinc en un porcentaje constante correspondiente al 0,5 %. La composición de las formulaciones se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición porcentual en peso de formulaciones estudiadas

Mezcla	Cera carnauba	PLA	Almidón	Glicerol	Estearato de zinc
1	1	50	24,25	24,25	0,5
2	2	50	23,75	23,75	0,5
3	3	50	23,25	23,25	0,5
4	4	50	22,75	22,75	0,5
5	5	50	22,25	22,25	0,5
6	1	50	29,10	19,40	0,5
7	1	45	26,75	26,75	0,5
8	1	45	32,10	21,40	0,5
9	1	40	29,25	29,25	0,5
10	1	40	35,10	23,40	0,5

Posteriormente, se efectuó el análisis de la homogeneidad de las mezclas por medio de microscopía óptica. Con esta evaluación preliminar, se seleccionó la proporción que presentó el mejor resultado en términos de miscibilidad de los componentes de la mezcla. A partir de este valor se realizó un estudio adicional, en el que se ensayó dos proporciones de PLA, 40 % y 45 %, así como también dos relaciones A:G, 50:50 y 60:40.

Para todas las formulaciones procesadas, los componentes fueron homogeneizados simultáneamente en una cámara de mezclado marca HAAKE modelo 557-9300 durante 20 min a 120 °C, con velocidad de giro de 90 rpm.

Cada una de las formulaciones obtenidas de la cámara de mezclado fueron prensadas a 120 °C durante 10 min y presión de 21 MPa, por medio de una prensa calefactada marca CARVER modelo 2112.

2.3 Evaluación del comportamiento mecánico

Se complementó el estudio de la miscibilidad de la mezcla por medio del análisis del comportamiento mecánico de las láminas que presentaron mejores resultados en la evaluación microscópica. Para lo cual se realizaron cuatro repeticiones de dichas formulaciones, a partir de las cuales se realizó ensayos de tracción-deformación bajo la norma ASTM D638 "Método de Prueba Estándar para Propiedades de Tracción de Plásticos". Dichos ensayos se realizaron en un equipo de ensayos universales marca INSTRON modelo 3365; cabe recalcar que dicha norma fue utilizada debido a que los espesores que presentaron las láminas fueron mayores a 1 mm. Se ejecutó un total de cinco ensayos para cada una de las tres formulaciones. La información obtenida se procesó mediante el software *Bluehill LE3*.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Formulación de las mezclas

Los resultados de la formulación de mezclas presentados en la Figura 1, evidencian que al utilizar cera carnauba como agente compatibilizante al 1 % en peso se presentaron mejores características en cuanto a miscibilidad. Al incrementar el contenido de compatibilizante progresivamente hasta un 5 %, la miscibilidad de la mezcla disminuyó, lo que indica que no existe una mejora significativa en la interacción de sus componentes.

Aunque existe escasa información respecto al principio de acción de los agentes compatibilizantes y particularmente de la cera carnauba, los resultados de esta investigación sugieren que los grupos funcionales presentes en la cera carnauba son los responsables de la unión de las cadenas poliméricas del PLA y del almidón con los grupos ésteres, ácidos libres, alcoholes e hidrocarburos presentes en la cera (Akoh y Min, 2008). En este sentido, los enlaces ésteres de la cera carnauba no permite que exista una mejor integración a porcentajes más altos de cera, limitando de esta manera la miscibilidad entre las matrices de PLA y almidón.

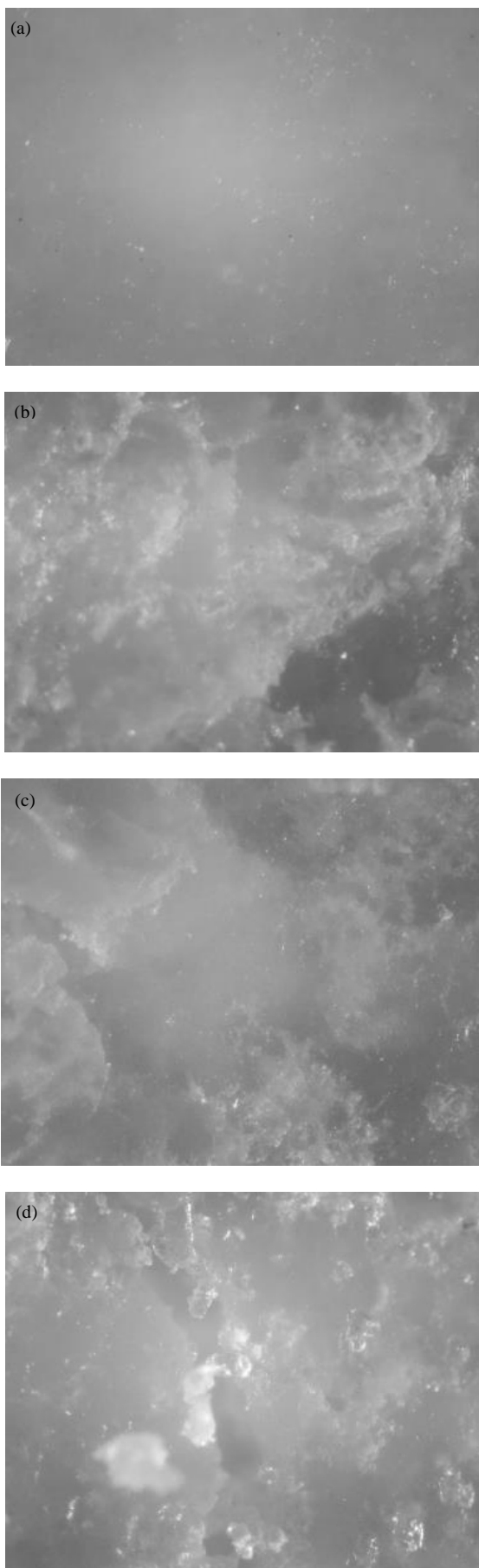


Figura 1. Micrografías observadas a 40X a: (a) CC: 1 % (b) CC: 2 % (c) CC: 3 % (d) CC: 4 % (e) CC: 5 %.

Tabla 2. Parámetros del comportamiento mecánico

Mezcla	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación a la rotura (%)
A	58,8±18,7	0,536±0,21696	7.44±1,17
B	56,0±27,4	0,548±0,23494	8.45±2,85
C	26,6±7,0	0,429±0,06829	17.84±5,55

Al evaluar las formulaciones con diversos porcentajes de PLA y 1% de compatibilizante, se evidencia que la miscibilidad no se vio influenciada por la cantidad de PLA, por lo que en las cinco formulaciones estudiadas se logró una mezcla relativamente uniforme. Las micrografías que muestran dicho comportamiento se presentan en la Figura 2.

3.2 Caracterización mecánica

Con el fin de complementar el análisis de miscibilidad se efectuó el estudio del comportamiento mecánico de las formulaciones que presentaron flexibilidad. Las mezclas estudiadas constituyeron aquellas con una relación A:G de 50:50; y con porcentajes de PLA de: 50 %, 45 % y 40 %, identificadas como mezclas: A, B y C, respectivamente. En la Figura 3, se presentan las láminas caracterizadas mecánicamente.

De acuerdo a los resultados obtenidos, las láminas con relación A:G de 60:40, presentaron mayor cantidad de heterogeneidades, generadas debido a la menor cantidad de glicerol que contenían, por lo que no se realizaron pruebas mecánicas de dichas mezclas. Los resultados obtenidos del comportamiento mecánico de las mezclas seleccionadas se presentan en la Tabla 2.

La caracterización mecánica presentada en la Tabla 2 evidencia un rango considerablemente amplio de variabilidad, el cual puede atribuirse a las partes heterogéneas distinguibles en las micrografías, e identificadas como puntos blancos. Debido a la amplia distribución de tamaños, formas y orientaciones de las heterogeneidades presentes en las muestras estudiadas, se hace evidente la existencia de concentradores de tensiones en puntos críticos de dichas irregularidades, que consecuentemente conllevan a la formación de grietas y a la fractura final del material.

De igual manera, la falta de miscibilidad del PLA con el almidón implica que las cadenas poliméricas no experimenten esfuerzos mecánicos uniformes y consiguientemente no exista una distribución homogénea de tensiones respecto a la carga aplicada (Anglada, 2002).

Dentro de este contexto, es importante tomar en cuenta que la naturaleza del comportamiento mecánico del material estudiado constituye una limitante en el estudio estadístico de los resultados, ya que la dispersión está en función de la presencia, forma y tamaño de heterogeneidades que a su vez alteran la resistencia a la propagación de las grietas formadas en cada uno de los defectos.

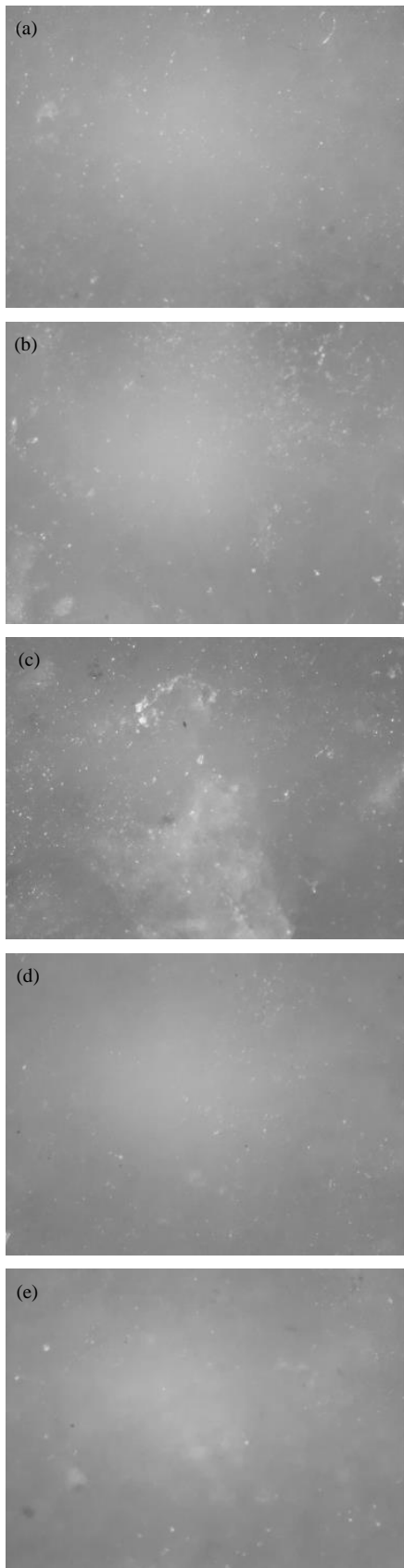


Figura 2. Micrografías de las formulaciones a:
 (a) CC: 1 %, PLA: 50 %, A:G: 60:40 (b) CC: 1 %, PLA: 45 %, A:G:50:50
 (c) CC: 1%, PLA: 45 %, A:G: 60:0 (d) CC: 1 %, PLA: 40 %, A:G: 50:50
 (e) CC: 1 %, PLA: 40 %, A:G: 60:40.

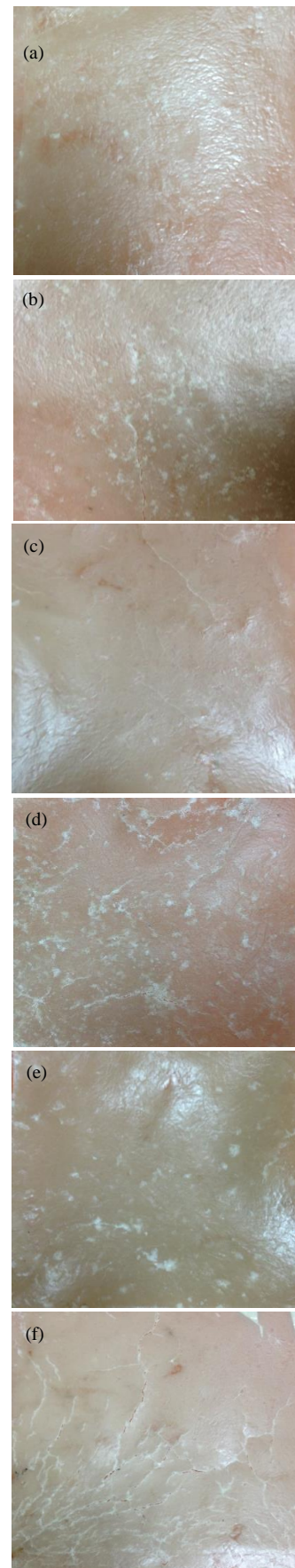


Figura 3. Láminas obtenidas a:
 (a) CC: 1 %, PLA: 50 %, A:G=50:50 (b) CC: 1 %, PLA: 50 %, A:G= 60:40
 (c) CC: 1 %, PLA: 45 %, A:G=50:50 (d) CC: 1 %, PLA: 45 %, A:G= 60:40
 (e) CC: 1 %, PLA: 40 %, A:G=50:50 (f) CC: 1 %, PLA: 40 %, A:G= 60:40.

A pesar de las restricciones encontradas en la caracterización mecánica de mezclas PLA-almidón con cera carnauba como compatibilizante, los resultados obtenidos muestran que el módulo aumentó significativamente con el incremento de PLA, lo que confirma que el aporte del PLA a la resistencia y rigidez de las mezclas. El material obtenido de las tres formulaciones resultó considerablemente frágil; esto debido a que se demandó una mínima cantidad de energía por unidad de volumen requerida para causar la fractura. La adición de un plastificante orgánico de bajo peso molecular como es el caso del glicerol, a un polímero frágil como el PLA, progresivamente reduce su módulo disminuyendo la temperatura de transición vítrea de los compuestos hacia una temperatura más cercana a la temperatura de uso (Rosen, 1993). Por lo que al disminuir la cantidad de PLA, y consecuentemente aumentar la proporción de plastificante, su módulo disminuyó, comportamiento esperado debido a la naturaleza frágil del PLA.

Finalmente, se determinó que a mayores cantidades de PLA, se impartió mayor resistencia y rigidez, por lo que consecuentemente aumentó la resistencia a la tensión. Según se observa en la Tabla 3.2.1 existe una gran variabilidad de estos valores; sin embargo, resultó notorio que a un porcentaje menor de PLA, la resistencia disminuyó. Por otra parte, existió un aumento en el porcentaje de elongación a la rotura, al disminuir el contenido de PLA, debido a que se incrementa el contenido de plastificante.

4. CONCLUSIONES

Sobre la base de los resultados obtenidos en la presente investigación, se evidencia cierta factibilidad del uso de la cera carnauba como agente compatibilizante para la mezcla PLA-almidón; obteniéndose mayor homogeneidad de la mezcla al emplear 1 % de compatibilizante. El incremento de cera carnauba genera una miscibilidad deficiente debido probablemente a la presencia de grupos ésteres que comprometen la compatibilidad entre el PLA y el almidón. Las heterogeneidades observadas en las micrografías, sin una distribución uniforme, provocan concentradores de tensiones que a su vez son la causa de la variabilidad en el comportamiento mecánico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por la Escuela Politécnica Nacional para la realización del proyecto PIS 15-03 - "Obtención, caracterización y evaluación de la biodegradabilidad de biopolímeros formulados a partir de poliácido láctico y almidón termoplástico".

REFERENCIAS

- Akoh, C. y Min, D. (2008). *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. Nueva York, USA: Taylor and Francis Group.
- Anglada, M. (2002). *Fracturas de Materiales*. Barcelona, España: Universidad Politécnica de Cataluña.
- 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 (1993-2003)*. Quito, Ecuador: Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP). Centro Internacional de la Papa (CIP).
- Favaro, M., Oliveria, M., Escobar, L., & Carmo, M. (2012). Poly(Ethylene Glycol) as a Compatibilizer for Poly(Lactic Acid)/ Thermoplastic Starch Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1), 151-159. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-012-0480-z>
- Ke, T., & Sun, X. (2001). Effects of Moisture Content and Heat Treatment on the Physical Properties of Starch and Poly(lactic acid) Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(12), 3069-3082. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1758>
- Laycock, B., y Halley, P. (2014). *Starch Applications: State of Market and New Trends*. Burlington, USA: Elsevier
- Moorthy, S., Andersson, L., Eliasson, A., Santacruz, S., & Ruales, J. (2006). Determination of Amylose Content in Different Starches Using Modulated Differential Scanning. *Starch*, 58(5), 209-214. <http://dx.doi.org/doi:10.1002/star.200500438>
- Ning, W., Xingxiang, Z., Na, H., & Shihe, B. (2009). Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 76(1), 68-73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.021>
- Olivato, J., Grossmann, M., Yamashita, F., Eiras, M., & Pessanb, L. (2012). Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusión. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2614-2618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.035>
- Rasal, R., Janorkar, A., & Hirt, D. (2010). Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 338-356. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>
- Ren, J., Fu, H., Ren, T., & Yuan, W. (2009). Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 77(3), 576-582. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.024>
- Rosen, S. (1993). *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. Nueva York, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Schwach, E., Six, J., & Avérous, L. (2012). Biodegradable Blends Based on Starch and Poly(Lactic Acid): Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization. Biodegradable Blends Based on Starch and Poly(Lactic Acid): Comparison of Different Strategies and Estimate of Compatibilization. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(1), 151-159. <http://www.plastice.org/10.1007/s10924-012-0480-z>
- Shen, L., Haufe, J., & Patel, M. (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. *Bioproducts and Biorefining*, 1. Obtenido de: http://www.plastice.org/fileadmin/files/PROBIP2009_Final_June_2009.pdf. (Junio, 2016).
- Shi, Q., Chen, C., Gao, L., Jiao, L., Xu, H., & Guo, W. (2011). Physical and degradation properties of binary or ternary blends composed of poly(lactic acid), thermoplastic starch and GMA grafted POE. *Polymer Degradation and Stability*, 96(1), 175-182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2010.10.002>
- Shirai, M., Grossmann, M., Mali, S., Yamashita, F., García, 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.038>
- Shirai, M., Olivera, C., Eiras, M., & Yamashita, F. (2015). Adipate and Citrate Esters as Plasticizers for Poly(Lactic Acid)/ Thermoplastic Starch Sheets. *Journal of Polymers and the Environment*, 23(1), 54-61. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-014-0680-9>
- Shogren, R., Selling, G., & Willet, J. (2011). Effect of Orientation on the Morphology and Mechanical Properties of PLA/Starch Composite

Filaments. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(2), 329–334. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-010-0267-z>

Teixeira, E., Curvelo, A., Corrêa, A., & Marconcini, J. (2012). Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). *Industrial Crops and Products*, 37(1), 61–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.11.036>

Wang, H., Sun, X., & Seib, P. (2001). Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal Applied Polymer Science*, 82 (7), 1761-1767. <http://dx.doi.org/10.1002/app.2018>

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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.025>

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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.020>



Valle Álvarez, Lauro Vladimir. Ingeniero Químico por la Escuela Politécnica Nacional. Magister en Administración de Empresas con mención en Gerencia de la Calidad y Productividad por la Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Máster en Ciencia e Ingeniería de Materiales Avanzados por la Universidad Tecnológica de Lulea-Suecia y por la Universidad Politécnica de Cataluña - España. Docente a tiempo completo en la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria de la Escuela Politécnica Nacional. Ha participado como investigador en varios proyectos en el ámbito de los polímeros. Actualmente, su línea de investigación de interés es el desarrollo e innovación de biopolímeros.



Silva Alcoser, Myrian Gabriela. Nació en Quito-Ecuador el 20 de agosto de 1992, culminó sus estudios secundarios en el Colegio Experimental “24 de Mayo”, donde obtuvo el título de bachiller en Ciencias. Actualmente cursa el noveno semestre de Ingeniería Agroindustrial en la Escuela Politécnica Nacional y realiza su proyecto de titulación en el ámbito de biopolímeros en el Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros. Trabajó en calidad de ayudante de investigación en el Proyecto Semilla PIS 15-03 “Obtención, caracterización y evaluación de la biodegradabilidad de biopolímeros formulados a partir de poliácido láctico y almidón termoplástico”.



Encalada Flores, Katherine Stephanie. Ingeniera Química por la Escuela Politécnica Nacional. Durante sus estudios universitarios fue Asistente de Investigación en el Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros de la Escuela Politécnica Nacional. Realizó su trabajo de titulación de pregrado en el ámbito de los biopolímeros, particularmente en lo referente a la obtención y caracterización de materiales termoplásticos a partir de polivinil alcohol y almidón de achira (*Canna edulis*). Ha participado como autor y co-autor en varias publicaciones científicas nacionales e internacionales.