

Tesista: María Paula Guarás

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Obtención a escala planta piloto y caracterización de nanocompuestos basados en almidón termoplástico”

Director: Dr. Leandro Ludueña

Codirectora: Dra. Vera Álvarez

Lugar de Trabajo: Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 12 de marzo de 2018

Jurados:

Dr. Marcelo Villar (UNS-CONICET)

Dra. Laura Foresti (CONICET)

Dra. Norma Marcovich (CDS, CONICET – UNMdP)

Resumen

El uso de polímeros capaces de ser degradados por la acción de microorganismos y / o enzimas sin causar efectos nocivos es una estrategia en la gestión de los residuos y cuidado ambiental. El objetivo principal de esta tesis fue obtener nanocompuestos a partir de materias primas provenientes de fuentes naturales totalmente biodegradables mediante un método de procesamiento utilizado habitualmente en la producción de los “*commodities*” en aplicaciones de envases y embalajes.

El almidón es un biopolímero natural, renovable, abundante y de bajo costo. Sin embargo, la estructura del almidón nativo debe ser modificada, ya que su degradación térmica y fusión son procesos que se encuentran solapados. La modificación se realiza procesándolo en presencia de un plastificante bajo ciertas condiciones de temperatura y esfuerzos de corte. Este proceso se denomina gelatinización y el producto resultante se conoce como *almidón termoplástico (TPS)*. En esta tesis se sintetizó TPS mediante extrusión reactiva utilizando una extrusora de doble tornillo a partir de almidón nativo de maíz. Se evaluó el cambio de sus propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas con la temperatura de procesamiento, la formulación del plastificante y el tiempo y la humedad de almacenamiento. No se observaron cambios significativos en la estabilidad térmica, la absorción de humedad ni las propiedades mecánicas del material en función de los parámetros de procesamiento y formulación. Sin embargo, fue posible confirmar la existencia de cristales provenientes de la recristalización de amilosa que afectaron a las propiedades mecánicas del material en función del tiempo de almacenamiento, aumentando su rigidez.

El almidón presenta propiedades mecánicas y de barrera pobres y es susceptible al cambio de propiedades con la humedad ambiente. Se evaluó el uso de dos estrategias para disminuir sus desventajas. Por un lado, el almidón nativo puede ser modificado químicamente produciendo la reacción de almidón nativo con reactivos químicos que introducen nuevos grupos funcionales en

función de las propiedades que se desean mejorar. Por otro lado, la incorporación de nano-refuerzos a las mezclas poliméricas produce mejoras en las propiedades mecánicas y de barrera, con una alta relación desempeño/costo. Otras desventajas del TPS están relacionadas con la alta susceptibilidad a la variación de propiedades con la humedad ambiente y a la evolución de las mismas en el tiempo, lo cual influye en la calidad final del producto. Estas variaciones se atribuyen a la reorganización molecular, que depende tanto de las condiciones de procesamiento como de las de almacenamiento. Las estrategias de modificación química e incorporación de nanoarcillas modificadas plantean una posible solución a estos inconvenientes.

El almidón de maíz se modificó mediante una reacción química en solución de acetona y anhídrido maleico, en la cual se sustituyeron los grupos-OH del almidón por otros grupos de carácter mayormente hidrofóbico. Luego se sintetizó TPS por extrusión reactiva en una extrusora de doble tornillo bajo las condiciones de procesamiento y formulación optimizadas previamente. El producto resultante se denominó MTPS. Se pudo ver que la modificación condujo a una disminución del 49% en el porcentaje de cristalinidad del material, una disminución del 84% del módulo de Young y del 85% en la tensión máxima, con un incremento de la elongación a la rotura del 400% y una reducción de la absorción de humedad del 8 % con respecto al TPS. Luego se prepararon nanocompuestos utilizando ambas matrices (TPS y MTPS) con 3 % en peso de bentonita (BENT) y bentonita modificada con cloruro de benzalconio (BENT-CBK) como refuerzos. La BENT-CBK absorbe un 6.7% menos de humedad que la BENT, con un aumento del espacio interlaminar (d_{001}) de 4.9 Å mientras que su temperatura de inicio de la degradación que corresponde al 5% de pérdida de peso es de 190 °C, lo que evitaría la degradación térmica del modificador durante el procesamiento. El agregado de nano-refuerzos a la matriz de TPS provocó una disminución del 33% en la absorción de humedad mientras que el nanocompuesto que menor absorción presentó fue el de matriz de MTPS reforzado con BENT-CBK, (85% menor que en la matriz de TPS). El agregado de BENT y BENT-CBK no produjo mejoras apreciables de la resistencia del TPS mientras que la matriz MTPS reforzada con BENT-CBK mostró un aumento del 700% en el módulo de Young a expensas de una pérdida del 25% en la elongación a la rotura del material.

Por último, se estudió la procesabilidad del material utilizando reometría capilar y se aplicó una técnica de selección de materiales utilizando el método de factores ponderados, con el objetivo de seleccionar los materiales que presentan el mejor desempeño para la aplicación propuesta, que resultaron ser: MTPS3-3BENT y MTPS3-3CBK.

Abstract

The use of polymers capable of being degraded by the action of microorganisms and / or enzymes without causing harmful effects is a strategy in the management of waste and environmental care. The main objective of this thesis was to obtain totally biodegradable nanocomposites from natural sources through a processing method commonly used for the production of "*commodities*" in packaging applications.

Starch is a natural, renewable, abundant and inexpensive biopolymer. However, the structure of native starch must be modified, since its thermal degradation and fusion are overlapping processes. The modification of starch is normally carried out, in the presence of a plasticizer under certain temperature and shear stress conditions. This process is known as gelatinization and the resulting product is known as thermoplastic starch (TPS). In this thesis TPS was synthesized by reactive extrusion, using a twin screw extruder, from native corn starch. The change of its thermal, mechanical and morphological characteristics was evaluated as a function of the processing temperature, the plasticizer formulation and the storage time and humidity. No significant changes were observed in

thermal stability, moisture absorption and mechanical properties of TPS as a function of the processing conditions and formulation parameters. However, it was possible to confirm the existence of crystals from the recrystallization of amylose that affected the mechanical properties of TPS as a function of storage time, increasing its stiffness.

Starch has poor mechanical and barrier properties and is susceptible to changes in properties as a function of ambient humidity. Two strategies were evaluated to reduce their disadvantages. On one hand, starch can be chemically modified producing the reaction of native starch with chemical reagents that introduce new functional groups, depending on the properties to be improved. On the other hand, the incorporation of nano-fillers to the polymer blends produces enhancements in the mechanical and barrier properties, driving to materials with high performance / cost ratio. Other disadvantages of TPS are related to the high variability of properties with the environment humidity and the evolution thereof over time, which influences the final quality of the product. These changes can be attributed to molecular reorganization, which depends on both processing and storage conditions. The strategies of chemical modification and incorporation of modified nanoclays were considered as possible solutions to solve these drawbacks.

Corn starch was modified by chemical reaction in acetone and maleic anhydride solution, in which OH groups of starch were replaced by other groups of mainly hydrophobic character. Then, TPS was synthesized by reactive extrusion, in a twin screw extruder, under the processing and formulation conditions previously optimized. The resulting product was called MTPS. It was found that the modification led to a 49% decrease in the crystallinity, an 84% reduction in the Young's modulus and 85% in the maximum tension, with a 400% increase in the elongation at break and a reduction in the moisture absorption of 8% with respect to TPS. Then, nanocomposites were prepared using both matrices (TPS and MTPS) with 3 wt.% of bentonite (BENT) and bentonite modified with benzalkonium chloride (BENT-CBK) as fillers. BENT-CBK absorbs 6.7% less moisture than the BENT with an increase in the interlaminar space (d_{001}) of 4.9 Å while its start degradation temperature corresponding to 5% weight loss is 190 ° C, preventing thermal degradation of the modifier during processing). The addition of nanoclays to the TPS matrix caused a 33% decrease in moisture absorption while the nanocomposite that showed the lowest absorption was -MTPS -reinforced with BENT-CBK, (85% lower than the matrix of TPS). The addition of BENT and BENT-CBK did not produce appreciable improvements in TPS strength while the MTPS matrix reinforced with BENT-CBK showed a 700% increase in Young's modulus at the expense of a 25% loss in elongation at break. Finally, processability of the material was studied using capillary rheometry and a material selection technique was applied using weighted factors method with the objective of selecting the materials that present the best performance for the proposed application, which turned out to be: MTPS3-3BENT and MTPS3-3CBK.