

Estudio preliminar de la degradación de mezclas de poli(ϵ -caprolactona)-almidón compatibilizadas con almidón esterificado

Preliminary study of degradation of poly(ϵ -caprolactone)-starch blends compatibilized with sterified starch

Contreras-Ramírez, Jesús^{1*}, Barrios, Simón¹; Sandoval, Aleida²; Arnal, María Luisa³; López-Carrasquero, Francisco¹.

¹Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-5101-Venezuela.

²Depto. de Tecnología de Procesos Biológicos y Bioquímicos ³Grupo de Polímeros USB, Depto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Aptdo. 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

*jeco@ula.ve, jecoraster@gmail.com

Resumen

En este trabajo, se llevó a cabo la preparación de mezclas de almidón de yuca termoplástico (AT) con poli(ϵ -caprolactona) (PCL) 80/20 p/p y usando como agentes de compatibilización, almidones esterificados con cadenas alquílicas de 18 y 22 átomos de carbono (AE- n) en una proporción de 90/10 respecto al almidón. Las mezclas se prepararon por extrusión en fundido, se estudió su morfología por microscopía electrónica de barrido (MEB) pudiéndose observar que la PCL constituye la fase continua de la mezcla, mientras que las partículas de almidón constituyen la fase dispersa y además que tanto la interacción entre ambas fases como la adherencia entre ellas, es bastante débil; su comportamiento mecánico fue analizado mediante ensayos de tracción, encontrándose que el empleo del agente compatibilizante no modifica significativamente las propiedades mecánicas de las mezclas. Por último, el almidón contribuye de forma significativa a que la PCL se degrade con mayor velocidad, observándose además que el tamaño de cadena n -alquílica del agente compatibilizante también ejerce un pequeño efecto durante el proceso.

Palabras claves: almidón termoplástico (AT), almidón esterificado, poli(ϵ -caprolactona) (PCL), almidón esterificado (AE- n), propiedades mecánicas, degradación en compost.

Abstract

In this work, the preparation of blends of thermoplastic cassava starch (AT) with poly (ϵ -caprolactone) (PCL) 80/20 p/p and using as compatibilizing agents, starches esterificated with alkyl chains of 18 and 22 carbon atoms (AE- n) in a ratio of 90/10 with respect to starch. The mixtures were prepared by melt extrusion, their morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM), being able to observe that the PCL constitutes the continuous phase of the mixture, while the starch particles constitute the dispersed phase and also that both the interaction between both phases, as the adherence between them, is quite weak; its mechanical behavior was analyzed by tensile tests, finding that the use of the compatibilizing agent does not significantly modify the mechanical properties of the mixtures. Lastly, starch contributes significantly to the PCL degradation faster, and it is also observed that the size of the n -alkyl chain of the compatibilizing agent also exerts a small effect during the process.

Keywords: thermoplastic starch (TS), esterified starch, poly(ϵ -caprolactone) (PCL), mechanical properties, degradation in compost.

1 Introducción

Como es bien conocido, los polímeros sintéticos derivados del petróleo han sido ampliamente utilizados en todos los campos de la actividad humana durante las últimas décadas y por lo tanto, han dominado el mercado debido a su versatilidad y sus buenas propiedades físicas y mecánicas (Vert y col., 2012). Sin embargo, como estas sustancias no se degradan fácilmente después de ser desechadas, causan serios problemas ambientales que son de todos conocidos.

Por tal motivo, hoy en día existe interés creciente en el desarrollo de polímeros biodegradables, que resultan ser menos nocivos con el medio ambiente y que pueden ser obtenidos a partir de recursos naturales renovables (Da Róz y Col., 2006, Avérous y col., 2000). En los últimos tiempos, el desarrollo de productos a base de almidón ha tenido un progreso intenso, ya que el almidón es un material natural abundante, totalmente biodegradable, amigable con el medio ambiente y de bajo costo (Chen y col., 2005, Enríquez y col., 2012). Esta sustancia es una mezcla de dos polisacáridos en diferentes proporciones, amilosa y amilopectina (Wang, 2003, Lu y col., 2009). Sin embargo, el almidón nativo debe modificarse para que pueda ser procesado adecuadamente mediante las tecnologías convencionales, ya que la degradación del almidón comienza a una temperatura más baja que su punto de fusión (Matzinos y col., 2002, Mina y col., 2013). Esta modificación se realiza en presencia de una cantidad específica de plastificante, a una temperatura dada. El material resultante se llama almidón termoplástico (AT) (Ali Akbari y col., 2014).

Desafortunadamente, la aplicación de materiales basados en almidones termoplásticos todavía es limitada debido a su pobre resistencia al agua y su baja resistencia mecánica (Averous y col., 2000, Wang y col., 2003, Villada y col., 2008). Para intentar solventar esto, se han llevado a cabo diversas modificaciones físicas y químicas del material, (Vaidya y Bhattacharya, 1994, Ratto y col., 1999, Rutot y col., 2000, Zhang y col., 2012). Sin embargo, este proceso químico da como resultado propiedades mecánicas inferiores y un mayor costo del producto (Averous y col., 2000, Chen y col., 2005). En vista de esto, una estrategia más efectiva para obtener polímeros degradables, consiste en mezclar el almidón con otros polímeros biodegradables y biocompatibles (Wang y col., 2003, Martins y col., 2008, Liu y col., 2009, Belard y col., 2009, Zeng y col., 2011, Pereira y col., 2014).

Por lo general, los poliésteres alifáticos son materiales perfectos para mezclar con almidón, ya que son biodegradables, biocompatibles y termoplásticos con buena estabilidad térmica, excelentes propiedades mecánicas, buena resistencia al agua y estabilidad dimensional (Gupta y col., 2007). En este sentido se han reportado mezclas de almidón con: poli (hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) (Kotnis y col., 1995), poli (succinato de butileno) (PBS) (Zeng y col., 2011), poli(ácido láctico) (PLA) (Wang y col., 2008, Schwach y col., 2008, Yokesahachart y Yoksan, 2011)

y poli(ε-caprolactona) (PCL) (Avella y col., 2000, Averous y col., 2000, Mariany y col., 2009, Cuevas-Encalada y col., 2018).

Las mezclas almidón-PCL, han sido usadas en varias aplicaciones biomédicas e industriales (Su y col., 2012, Cho y col., 2011, AliAkbari y col., 2013) ya que al mezclar un polímero natural rígido (almidón) y un polímero sintético flexible termoplástico (PCL) se tiene que la PCL por una parte reduce la sensibilidad del almidón a la humedad, que es la debilidad más importante de este biomaterial (Averous y col., 2000), y además la PCL puede mejorar la procesabilidad del almidón y reducir su alta rigidez (Odusanya y col., 2011, Pranamuda y col., 1996). Por otro lado, el almidón puede incrementar la biodegradabilidad de PCL y reducir el alto costo de los productos finales (Matzinos y col., 2002). El principal problema a superar en la preparación de mezclas de AT/PCL es la poca compatibilidad y la débil adhesión entre el polisacárido y el poliéster (Avella y col., 2000, Wu, 2003, Kalambur y Rizvi, 2005, Nor y col., 2012). Sin embargo, la adición de agentes compatibilizantes mejoran la compatibilidad, aumenta las propiedades mecánicas y disminuye la permeabilidad al agua de las mezclas (Wang, 2003, Wu, 2003, Kalambur y Rizvi, 2005, Lu y col., 2009, Nor y col., 2012, Guáras y col., 2015).

En este trabajo se estudió el uso de almidones esterificados (AE-*n*) (figura 1), como posibles compatibilizantes en mezclas AT-PCL y ver su efecto sobre la morfología, propiedades mecánicas y sobre todo como influyen en la degradación de las mezclas después de someterlas a un proceso de degradación en compost.

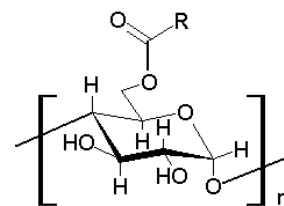


Fig. 1: Estructura de los almidones esterificados (AE-*n*).

2 Procedimiento Experimental

2.1 Reactivos y Solventes

El almidón de yuca con un contenido de amilosa de aproximadamente 17 %, fue suministrado por Agroindustriales Mandioca S.A., Venezuela y la poli(ε-caprolactona) (PCL) (MW: 120.000 dalton) por Union Carbide. Los almidones esterificados (AE-*n*), (donde *n* es el número de carbonos de la cadena alquílica: 12, 14 16, 18 y 22) se sintetizaron de acuerdo al método reportado por Barrios y col. (2013), haciendo reaccionar el almidón de yuca nativo con los correspondientes imidazoles de *n*-acilo.

2.2 Preparación de mezclas de PCL, AT compatibilizadas con almidones esterificados

Se prepararon mezclas de PCL/AT con proporciones en peso de PCL/AT: 80/20 con un 10 % del agente compatibilizante (AE-*n*) en peso respecto al AT. El procesamiento de las mezclas se llevó a cabo por extrusión en fundido, usando una mini-extrusora (ATLAS-LME) a la temperatura de 140 °C a una velocidad de rotación de ~60 r.p.m. Las mezclas fueron extruídas dos veces y posteriormente fueron secadas en una estufa al vacío por un espacio de 24 horas, a una temperatura de 60°C.

De las mezclas obtenidas, se prepararon láminas de aproximadamente 1 mm de espesor, mediante moldeo por compresión desde el fundido (Tmoldeo= 100°C). Estas se enfriaron bruscamente en un baño de agua con hielo a 4 °C aproximadamente. Luego se procedió a troquelar o cortar las probetas necesarias para cada uno de los ensayos. Este último paso se realizó empleando una troqueladora marca CEAST.

2.3 Medio de degradación utilizado:

Las probetas tipo halterio fueron rotuladas y enterradas sobre una capa de aproximadamente 5 cm de humus de lombriz marca lombrifertil y tapadas con la misma cantidad. Los tiempos de degradación empleados variaron en función de la técnica de caracterización utilizada.

2.4 Caracterización de las mezclas PCL/AT/AE-*n* sin degradar

2.4.1 Propiedades mecánicas

Las muestras fueron sometidas a ensayos de tracción usando una máquina de estudios mecánicos marca JJ Tensile Testing Machine, modelo T5003, utilizando una celda de 1000 N, un factor de desplazamiento 1/1, un factor de fuerza de x.4 y una velocidad de ensayo de 50 mm/min, empleando mordazas de presión tipo placa. Se efectuaron 8 ensayos usando probetas tipo halterio con una longitud de cuello de 22 mm, 1 mm de espesor y 5 mm de ancho, de acuerdo a la norma ASTM 1708-02.

2.4.2 Morfología de las mezclas

El estudio de la morfología de las mezclas preparadas se llevó a cabo, mediante el análisis de la superficie de fractura, utilizando un microscopio electrónico Hitachi-S500. Para llevar a esto, se cortaron probetas de 1,5 x 2,0 cm de las láminas moldeadas por compresión; las que fueron seguidamente sometidas a una fractura criogénica. Posteriormente, la superficie de observación o fracturada se recubrió con una capa de oro empleando un equipo de metalizado marca Sputtering Balzers Union, modelo SCD-030.

2.5 Caracterización de las mezclas PCL/AT/AE-*n* degradadas

2.5.1 Estudio de las propiedades mecánicas

Los tiempos de degradación empleados fueron 2, 4 y 6 días usando 8 probetas por tiempo de degradación. Finalizado el tiempo de degradación y previamente a los ensayos de tracción, cada grupo de probetas, fue desenterrado, lavado y secado al vacío a 50°C por 24 horas. Luego de realizadas cada una de las mediciones se estableció un promedio de las propiedades mecánicas determinadas: esfuerzo de fluencia (ϵ_f) y ruptura (ϵ_r), deformación a la fluencia (σ_f) y a la ruptura (σ_r) y finalmente del módulo de Young.

2.5.2 Evolución de la pérdida en peso

Este proceso se siguió durante 10 semanas, midiendo la pérdida de peso una vez por semana. En este caso, se utilizaron 4 probetas de 1,5 x 2,0 cm por cada tiempo de degradación. Con la finalidad de mantener la humedad del humus, este fue rociado con aproximadamente 600 ml de agua una vez por semana. Cada semana, durante las 10 previstas, cuatro (4) probetas se desenterraron y se limpiaron. Finalmente, se dejaron secar al vacío por dos días para eliminar la humedad remanente y se pesaron.

2.5.3 Seguimiento de la degradación de las mezclas por espectroscopia FT-IR

Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro infrarrojo Perkin-Elmer FT-IR System 2000, a partir de pastillas de KBr y una porción de las probetas empleadas para el seguimiento por pérdida en peso. Fueron monitoreados los tiempos de 0, 4, 7 y 10 semanas de degradación.

2.4.5 Seguimiento de la degradación de las mezclas en función de la morfología

El procedimiento seguido fue idéntico al descrito previamente para el análisis de la morfología de las mezclas sin degradar. Las muestras empleadas fueron las probetas degradadas en compost una vez hecho el seguimiento por pérdida en peso. Los tiempos de degradación estudiados fueron de 0 y 10 semanas.

3 Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de las mezclas PCL/AT/AE-*n* sin degradar

3.1.1 Morfología de las mezclas

Una vez preparadas las mezclas se estudió su

morfología a través de MEB, y en la Figura 2 se muestra las micrografías correspondientes a las mezclas de PCL/AT (80:20) pura y las compatibilizadas con almidones esterificados con cadenas *n*-alquílicas de 18 y 22 átomos de carbono.

Tal como era de esperar, es posible observar que la PCL constituye la fase continua de la mezcla, mientras que las partículas de almidón constituyen la fase dispersa. Además de esto, se puede notar en la superficie de fractura la presencia de partículas esféricas limpias y los huecos o cavidades que estas dejan en la fase de PCL, lo cual pone en evidencia que tanto la interacción entre ambas fases como la adherencia entre ellas, es bastante débil (ver las zonas resaltadas en rojo en la Figura 2).

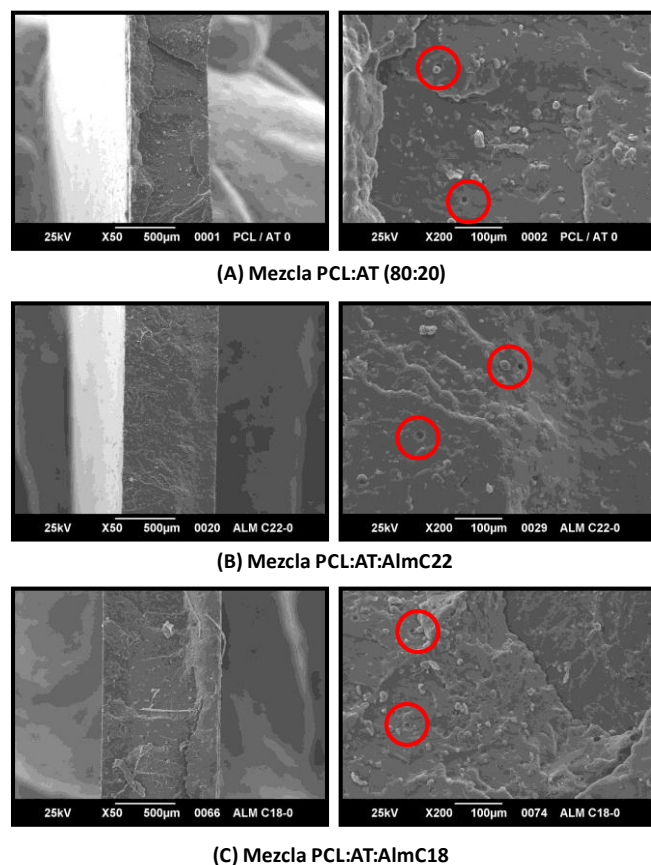


Fig. 2. Micrografías de las mezclas compatibilizadas y sin compatibilizar preparadas sin degradar.

Con el objeto de determinar cuan dispersa se encuentra la fase de almidón en la fase de PCL se procede a calcular el tamaño y la distribución de las partículas de almidón para la mezcla inicial de PCL/AT y para las mezclas compatibilizadas obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 3 y que se resumen en la Tabla 1.

La efectividad de un determinado compatibilizante de mezclas se verá reflejada en una reducción del tamaño de

partícula, lo que se traduce a su vez en un aumento de la dispersión de una determinada fase en otra. En este caso tal como muestran los histogramas representados en la Figura 3, las diferencias en relación al tamaño de partícula de las mezclas sin compatibilizar y las compatibilizadas, son muy sutiles; allí se observa que los tamaños de partícula predominantes se encuentran entre los rangos comprendidos entre 10-15 y 15-20 μm pero que las distribuciones de ellas no son iguales en los tres casos y que la relación de frecuencias entre estas tampoco.

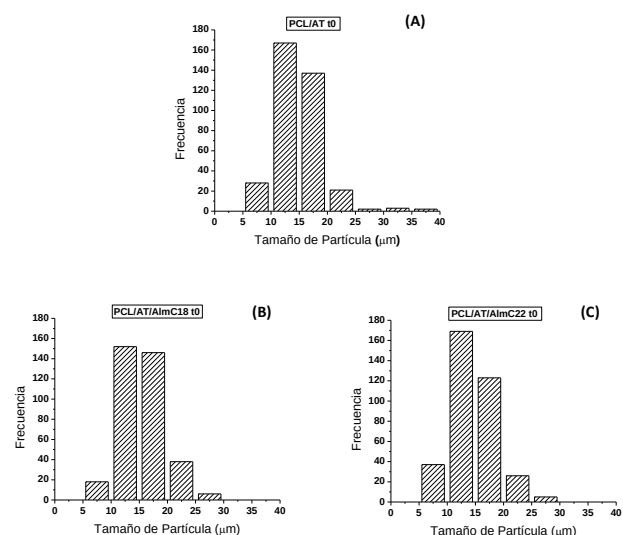


Fig. 3. Distribución de tamaño de partícula para la mezcla (A) PCL/AT y las mezclas compatibilizadas (B) PCL/AT/AlmC18 y (C) PCL/AT/AlmC22.

Cuando se revisan las relaciones de frecuencia para la muestra compatibilizada con el AE-18 no se observa una reducción del tamaño de las partículas con relación a la muestra sin compatibilizar, de hecho en la compatibilizada, la cantidad de partículas con tamaños entre 10-15 y 15-20 μm tiene una población similar. Además de esto, se encuentra una proporción mayor de la población de las partículas más pequeñas, 5-10 y 10-15 μm de la muestra sin compatibilizar.

Por otra parte, al comparar la relación de frecuencia para la mezcla compatibilizada con AE-22 se observa que la población de las partículas más pequeñas, 5-10 y 10-15 μm es mayor que la de las muestras sin compatibilizar y la compatibilizada con AE-18, así como que se reduce ligeramente la proporción de la población de partículas entre 15-20 μm . Aquí también es notable, que las fracciones de partículas mayores de 30 μm presentes en la muestra sin compatibilizar desaparecen, esto indica que el AE-22 produce una reducción del tamaño de las partículas, como lo confirman los valores de los diámetros promedio mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Tamaño promedio de partícula para mezclas sin compatibilizar y compatibilizadas con almidones esterificados (AE-*n*).

MUESTRA	$d_n(\mu\text{m})$	$d_v(\mu\text{m})$	D
PCL/AT	15,12	19,97	1,32
PCL/AT/AE-12	16,16	21,87	1,35
PCL/AT/AE-18	15,63	18,54	1,19
PCL/AT/AE-22	14,66	17,89	1,22

Los valores del diámetro promedio en número (d_n), el diámetro promedio en volumen (d_v) y la dispersidad (D) de las partículas de almidón. Se calculan a través de las siguientes ecuaciones (Chandrasekhar 1943, Arnal y col., 1998):

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

$$d_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

$$D = \frac{d_v}{d_n}$$

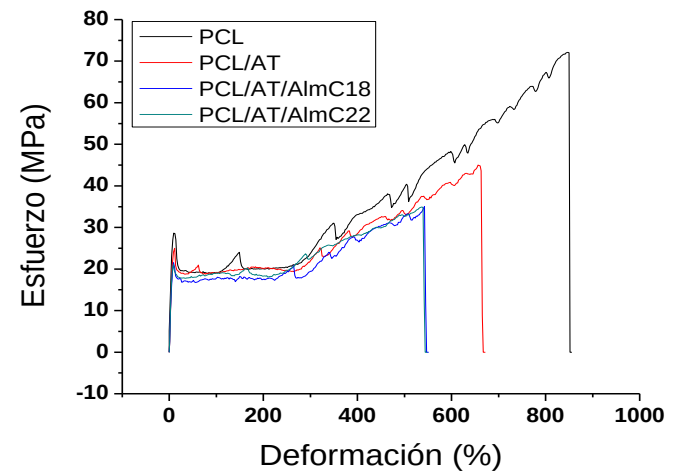
Donde d_n es el diámetro promedio en número; d_v es el diámetro promedio en volumen; n_i es el número de partículas con diámetro i , d_i corresponde al valor del diámetro i y finalmente D corresponderá al valor de la dispersión. e.

La Tabla 1 resume datos obtenidos para las mezclas compatibilizadas y sin compatibilizar, al establecer comparaciones entre estos se encuentra que los d_n y d_v calculados para la mezcla compatibilizada con AE-22 corresponden a los valores de diámetro más bajos, lo que se puede atribuir, en principio, a que este compatibilizante contiene el mayor carácter hidrófobo debido a que la cadena *n*-alquilica es la más larga. Por otra parte, al comparar entre sí los valores calculados de d_n y d_v para las mezclas compatibilizadas se puede apreciar que existe una relación entre y el tamaño de partícula alcanzado y el carácter hidrófobo del compatibilizante, que a su vez depende del tamaño de la cadena alquilica del AE-*n*, lo que en principio concuerda con lo esperado en relación a que un compatibilizante con un mayor carácter hidrófobo debería mejorar la interacción con la fase de PCL y por ende producir una reducción del tamaño de partícula de la fase dispersa.

3.1.2 Evaluación de las Propiedades Mecánicas de las mezclas compatibilizadas

Tanto la PCL como las mezclas, fueron sometidas a ensayos mecánicos para determinar como el almidón y el compatibilizante, afectan el esfuerzo y la deformación a la fluencia (σ_f ; ϵ_f), el esfuerzo y deformación a la ruptura (σ_r ; ϵ_r) y el módulo de Young. En la Figura 4 se muestran las curvas

de esfuerzo-deformación de las distintas muestras.

**Fig. 4.** Curvas típicas de Esfuerzo Vs Deformación.

Los gráficos mostrados en la figura indican claramente que las mezclas presentan una disminución de sus propiedades mecánicas respecto de la PCL pura, como consecuencia de la inserción del almidón. Estos resultados eran de esperar, ya que como se pudo observar en la caracterización de la morfología existe una débil interacción de ambas fases (PCL y AT) lo que repercute directamente sobre las propiedades mecánicas de estas mezclas, que se verán disminuidas como consecuencia de que las partículas débilmente adheridas se convertirán en centros de acumulación de esfuerzos provocando la falla del material en cuestión (Odusanya y Manan, 2003; Mollega, 2008 y Beltrán, 2010).

Al analizar las curvas de esfuerzo deformación representadas en la Figura 4 y calcular los valores correspondientes al módulo de Young, esfuerzo y deformación a la fluencia y ruptura representados en las Figuras 5, 6 y 7, se encuentra que en todos los casos las propiedades mecánicas de las mezclas PCL/almidón compatibilizadas y sin compatibilizar muestran una clara disminución de las propiedades mecánicas respecto a la PCL, lo que están en total acuerdo con lo discutido previamente. Aquí es importante destacar que aunque en los gráficos se observa que las mezclas compatibilizadas tienen propiedades mecánicas (módulo de Young, esfuerzo y deformación a la fluencia) algo inferiores a la muestra original, estos valores no son estadísticamente significativos. Este hecho sugiere, que los compatibilizantes empleados no generan cambios apreciables en las interacciones interfaciales entre ambos componentes.

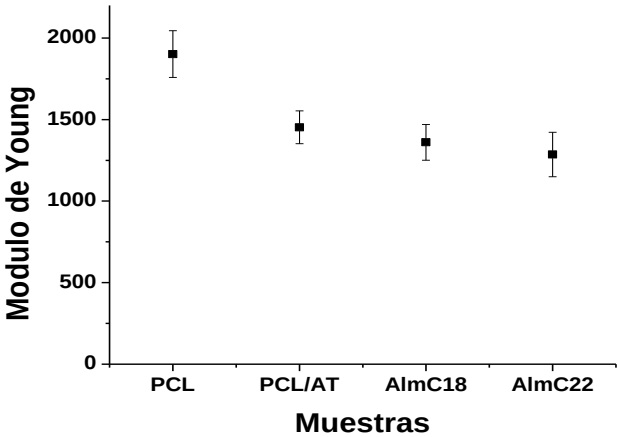


Fig. 5. Módulo de Young de PCL pura y las mezclas sin compatibilizar y compatibilizadas.

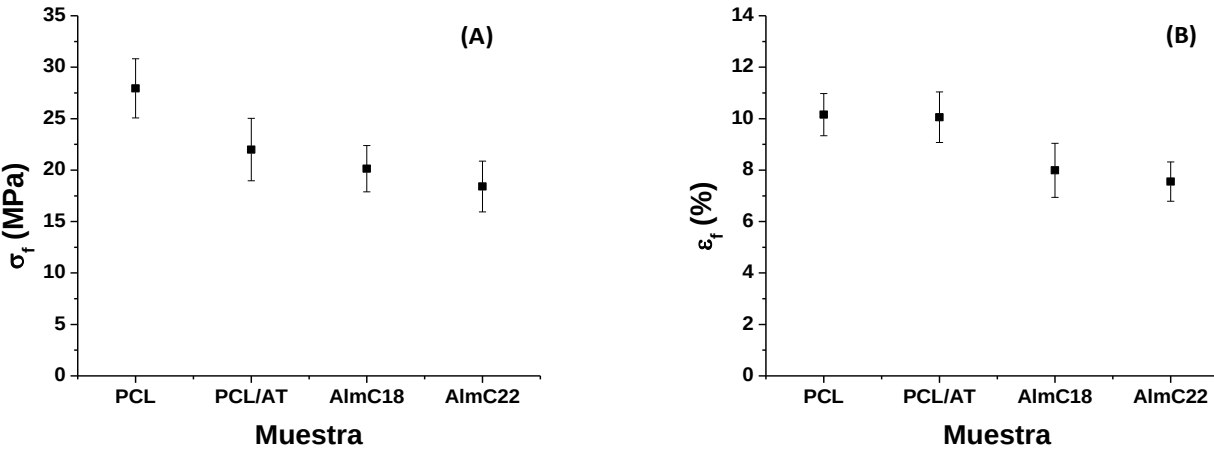


Fig. 6. Esfuerzo (A) y Deformación (B) a la fluencia de PCL pura y las mezclas sin compatibilizar y compatibilizadas.

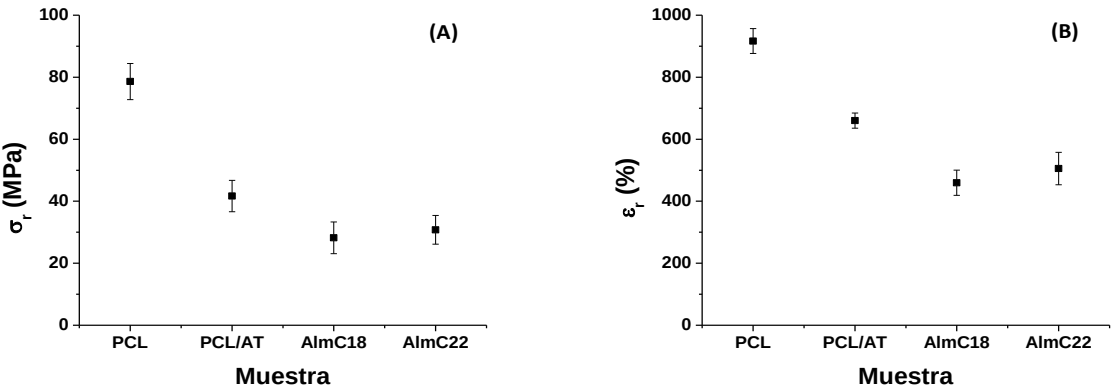


Fig. 7. Esfuerzo (A) y Deformación (B) a la ruptura de PCL pura y las mezclas sin compatibilizar y compatibilizadas.

3.2 Degradación de la PCL y las mezclas PCL/AT/AE-n en compost

El seguimiento de la degradación de las muestras se llevó a cabo mediante medidas de pérdida de peso, espectroscopia infrarroja y seguimiento de la pérdida de propiedades mecánicas de las muestras degradadas en el compost.

En el caso de los poliésteres como la PCL y en los almidones esterificados la mayoría de los procesos de degradación están relacionados directamente con la hidrólisis de los grupos éster presentes en el polímero, bajo las condiciones adecuadas de pH, humedad, temperatura y la presencia de microorganismos. Inicialmente la hidrólisis se lleva a cabo en la superficie del material y principalmente en las zonas amorfas, para seguir en las zonas cristalinas del mismo, reduciendo la longitud de las cadenas poliméricas produciendo segmentos más cortos que luego son digeridos o consumidos por microorganismos con mayor facilidad (Lucas y col., 2008, Hakkarainen 2002).

3.2.1 Seguimiento de la degradación por pérdida en peso

El monitoreo de la pérdida en peso constituye uno de los métodos más simples y más utilizados para llevar a cabo el seguimiento de la degradación de un determinado material. Es importante aclarar en este punto que el proceso de degradación puede ocurrir sin que haya pérdida de material. En la Figura 8, son representados gráficamente los valores correspondientes a los porcentajes de retención de peso en función del tiempo (en semanas) de las muestras estudiadas; en estas curvas es posible observar que todas las mezclas (compatibilizadas y sin compatibilizar) muestran una mayor velocidad de descomposición respecto de la PCL pura, lo que se puede notar por el menor % de retención de peso en función del tiempo que experimentan las mezclas respecto de la PCL. Este hecho, a su vez conduce a pensar, que efectivamente la incorporación del almidón acelera el proceso de degradación de la PCL.

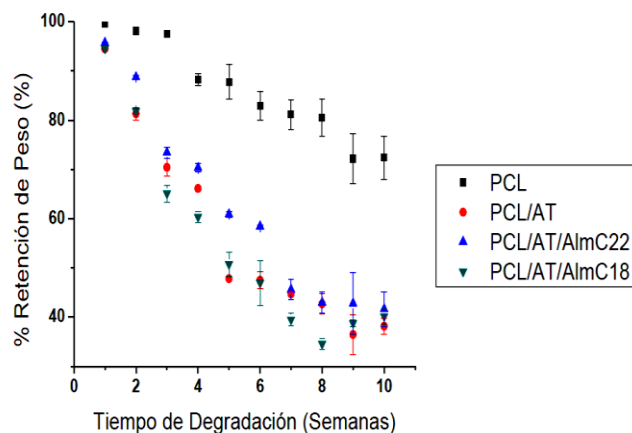


Fig. 8. Porcentajes de retención de peso para las mezclas

compatibilizadas, sin compatibilizar y PCL en función del tiempo de degradación.

En el caso de la PCL puede verse que el proceso de degradación es más lento que el de las mezclas, alcanzando un 30 % de pérdida de peso a las 10 semanas. Por su parte, las mezclas degradan en forma más o menos parecida observándose que inicialmente la mezcla compatibilizada con AE-18 lo hace más rápido, sin embargo, en la tercera semana todas han perdido el 30% de la masa, y a partir de la semana 7 u 8 alcanzan su máxima pérdida de masa que es del orden 60%. El que no se siga observando pérdida de masa, no significa que el proceso de degradación no continúe.

Ahora bien, observando el gráfico de la Figura 8 se puede notar que inicialmente el proceso de degradación de las mezclas ocurre a una mayor velocidad como consecuencia de que el almidón se degrada con mayor facilidad y velocidad que la PCL, esto a su vez conduce a la formación de pequeños agujeros en la fase de PCL a través de los cuales pueden acceder una mayor cantidad de humedad y microorganismos capaces de degradar la PCL.

Al comparar las velocidades de degradación de las mezclas, se encuentra que las mezclas compatibilizadas con AE-22 inicialmente presentan una pérdida de peso ligeramente menor con respecto de las otras dos mezclas estudiadas, lo que conduce a pensar que el mayor carácter hidrófobo de este compatibilizante con cadenas alquílicas de 22 átomos de carbono de alguna manera conduce a una menor degradación, debido a que la cantidad de humedad que retienen estas muestras es menor. Sin embargo, luego de la séptima semana, como se mencionó antes, todas las mezclas muestran pérdidas de masa similares y que alcanzan el 60%.

Si se observa con detalle la curva de pérdida de masa, al comparar la degradación de la PCL pura con las mezclas, se tiene que luego tres semanas de que las muestras se colocan en el compost, la PCL está prácticamente intacta, mientras que las mezclas perdieron en ese tiempo entre un 30 y un 35% de la masa. Esto sugiere que la mayor parte de esta pérdida corresponde a la fracción del almidón ya que la PCL sola casi no degrada. Entre las semanas 4 y 5, la PCL sola pierde un 10% de masa mientras que las mezclas perdieron entre un 30 y un 50%, si se supone que para entonces se pierde todo el almidón y el compatibilizante, para la semana 6 la cantidad de PCL pérdida sería como mínimo del 20%, el doble de la que pierde la muestra de PCL pura. Ahora bien, los espectros de IR, Figura 9 muestran que para entonces, en la mezcla todavía hay almidón presente por lo que la pérdida de masa de la PCL debe estar entre un 20 y un 40%. A partir de entonces usando el mismo razonamiento las pérdidas de masa correspondiente al poliéster en todas las mezclas, es de por lo menos el doble de la que pierde la muestra pura indicando claramente que el almidón promueve la degradación de la PCL debido a las razones previamente explicadas.

con el diseño y aplicación final que puedan tener este tipo de materiales compuestos.

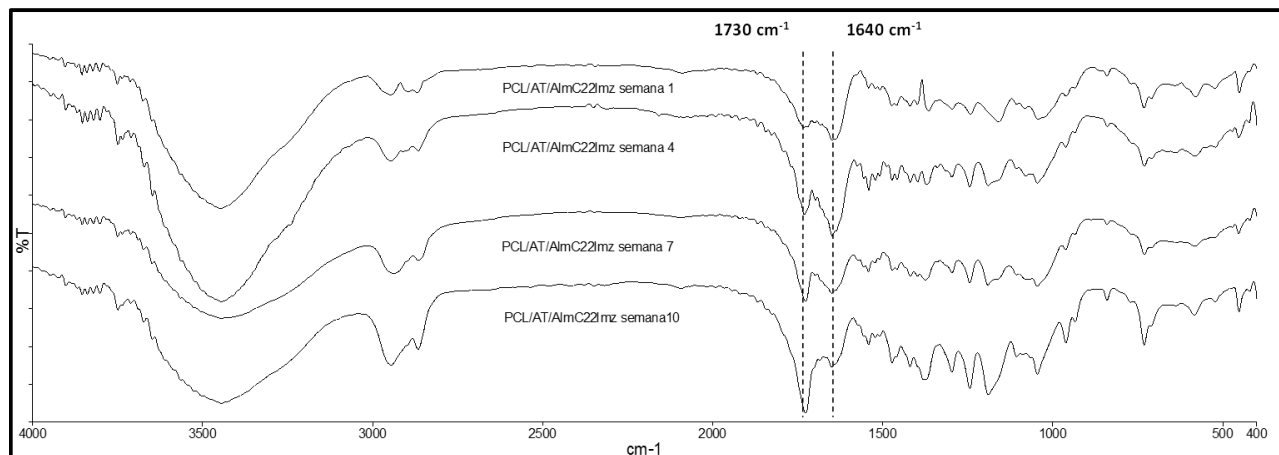


Fig. 9. Espectro IR para la mezcla PCL/AT (80/20) compatibilizada con AE-22 a diferentes tiempos de degradación.

Los espectros IR de todas las mezclas mostraron la banda del carbonilo del éster a 1730 cm^{-1} y una banda característica del almidón que aparece en 1640 cm^{-1} [Barrios 2013]. La banda del almidón esterificado (1740 cm^{-1}) no puede apreciarse debido a que está solapada con la banda de la PCL y a que la proporción del AE- n en la mezcla es muy baja. A manera de ejemplo en la Figura 9 se muestran los espectros de IR de las probetas de las mezclas de PCL:AT:AE-22 luego de una, cuatro, siete y diez semanas de degradación, siguiendo un protocolo de secado idéntico para todas ellas. Al comparar estos espectros se aprecia claramente que la relación de intensidades entre las señales de la PCL (1730 cm^{-1}) y la atribuida al almidón (1640 cm^{-1}) cambian considerablemente a lo largo de la degradación, observándose que la banda de PCL aumenta respecto de la del almidón con el paso del tiempo; esto indica que el almidón degrada en mayor proporción que el PCL a lo largo del proceso.

Por otro lado, el proceso de degradación no necesariamente implica pérdida de masa pueden ocurrir otros procesos como p.e. reducción de la masa molar o hidrólisis, debido al efecto combinado de la humedad más los microorganismos y enzimas presentes en el humus [Lorenzo, 2002]. Si se observa el gráfico de pérdida de peso de la Figura 8 queda claro que durante la primera semana no hay pérdida de masa en la PCL y la que ocurre en las mezclas es de solo un 5%.

Finalmente, determinar las propiedades mecánicas durante el proceso de degradación permite en principio establecer comparaciones en relación a como el proceso de degradación afecta la capacidad de dichas muestras a resistir un esfuerzo aplicado; lo que está estrechamente relacionado

Para ello se tomaron una serie de probetas y se hicieron los ensayos mecánicos los primeros 6 días, en todos los casos se observó una clara disminución de las propiedades mecánicas de todas las mezclas en comparación con la PCL, la cual mantiene sus propiedades prácticamente intactas en ese tiempo tal como se observa en la Figura 10.

Esta disminución de las propiedades mecánicas, pueden ser atribuidas en principio a una degradación primaria de las partículas de almidón que constituían la fase dispersa de la mezcla. Esto no necesariamente conduce a una pérdida importante de masa, pero sí a bajar la cohesión entre ambas fases y permitir la formación de pequeños agujeros que producen la falla del material, sumado al hecho de que este proceso primario fomenta de algún modo la degradación de las cadenas de PCL, haciendo que el material se haga más frágil a medida que aumenta el tiempo de exposición al medio ambiente en el que se produce la degradación.

A partir de los resultados obtenidos en relación a las propiedades mecánicas que presentan las mezclas luego de someterlas al proceso de degradación no es posible determinar si existe o no alguna tendencia respecto al uso de estos compatibilizantes, la longitud de la cadena alquílica o del carácter hidrófobo de los mismos, como consecuencia de que los valores obtenidos para los parámetros estudiados se encuentran dentro de los mismos rangos.

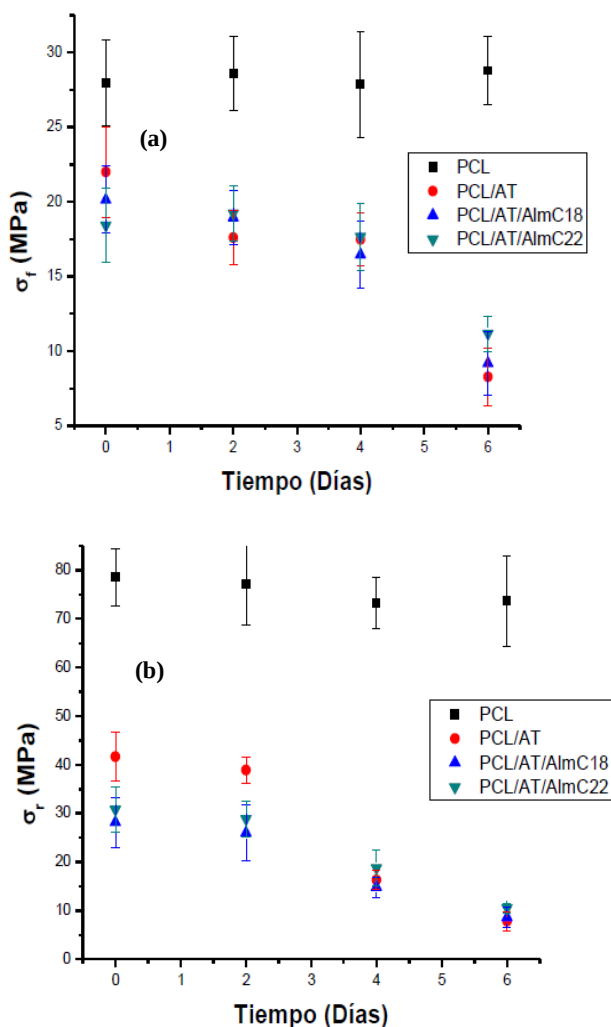


Fig. 10. Esfuerzo a la fluencia (a) y a la ruptura (b) de las mezclas compatibilizadas y sin compatibilizar.

4 Conclusiones

El carácter hidrófobo de los almidones esterificados utilizados como compatibilizantes influyó sobre las propiedades en mezclado de estos materiales. El almidón con mayor carácter hidrófobo conduce a un ligero aumento de la dispersión del AT en la fase de PCL en comparación con los demás compatibilizantes, que se traduce en una pequeña variación de (d_n) y (d_v).

El estudio de la morfología por microscopía electrónica de barrido (MEB) de las mezclas permitió observar que la PCL constituye la fase continua de la mezcla, mientras que las partículas de almidón constituyen la fase dispersa y además que tanto la interacción entre ambas fases como la adherencia entre ellas, es bastante débil, lo que trajo como consecuencia la disminución de las propiedades mecánicas de las mezclas PCL-AT respecto a la PCL pura. Por otro lado, el utilizar almidones esterificados como compatibilizantes no

dio lugar a mejoras en relación a las propiedades mecánicas de las mezclas.

El análisis de las muestras degradadas mediante espectroscopia FT-IR, reveló que al incorporar el almidón a la PCL, la fase de almidón es la primera que se degrada dejando al polímero sintético más susceptible a la degradación y a los microorganismos presentes en el medio, lo que induce la posterior degradación de la PCL.

Referencias

- Arnal M, Matos M, Morales R, Santana O, Müller A, 1998, Evaluation of the fractionated crystallization of dispersed polyolefins in a polystyrene matrix, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 199, N° 10, pp. 2275-2288.
- Avérous L, Moro L, Dole P, Fringant C, 2000, Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone, *Polymer*, Vol. 41, N° 11, pp. 4157-4167.
- Barrios S, Giammanco G, Contreras JM, Laredo E, López-Carrasquero F, 2013, Characterization of esterified cassava starch with long alkyl side chains and different substitution degrees, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 59, pp. 384-390.
- Belard L, Dole P, Averous L, 2009, Study of pseudo-multilayer structures based on starch-polycaprolactone extruded blends, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 49, N° 6, pp.1177-1186.
- Beltrán, F. Desarrollo de mezclas biodegradables y compostables utilizando policaprolactona y almidón de yuca, Tesis de Pregrado, USB, (2010).
- Buléon A, Colonna P, Planchot V, Ball S, 1998, Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 23, N° 2, pp. 85-112.
- Chandrasekhar S, 1943, Stochastics problems in physics and astronomy, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 15, N° 1, pp. 1-89.
- Chen L, Ni Y, Bian X et al, 2005, A novel approach to grafting polymerization of ϵ -caprolactone onto starch granules, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 60, N° 1, pp. 103-109.
- Cho H, Moon H, Kim M, Nam K, Kim J, 2011, Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly (butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment. *Waste Management*, Vol. 31, N° 3, pp. 475-80.
- Da Róz AL, Carvalho AJF, Gandini A, Curvelo AAS, 2006, The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 63, N° 3, pp. 417-424.
- Encalada K, Aldás MB, Proaño E, Valle V, 2018, Una revisión sobre biopolímeros con base en almidón y su biodegradabilidad, *Revista Ciencia e Ingeniería*. Vol. 39, No. 3, pp. 245-258.
- Enríquez MC, Velasco R, Ortiz V, 2012, Composición y procesamiento de películas biodegradables basadas en

- almidón. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, Vol. 10, No. 1, pp. 182 – 192.
- Ghavimi S, Ebrahimpzadeh M, Rad A, Hashjin M, 2013, Enhancement of bone regeneration through in situ porosity formation in polycaprolactone/starch composite scaffolds, *Artificial Organs*, Vol. 37, N° 7, pp. A27-A50.
- Ghavimi S, Ebrahimpzadeh M, Hashjin M, Abu N, 2014, Polycaprolactone/starch composite: Fabrication, structure, properties, and applications, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 103, N° 7, pp. 2482-2498.
- Gorrasi L, Sorrentino A, Vittoria V, 2009, Nano clay reinforced PCL/starch blends obtained by high energy ball milling, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 75, N° 1, pp.172–179.
- Guarás MP, Álvarez VA, Ludueña LN, 2015, Processing and characterization of thermoplastic starch/polycaprolactone/compatibilizer ternary blends for packaging applications, *Journal of Polymer Research*, 22:165
- Gupta B, Revagade N, Hilborn J, 2007, Poly(lactic acid) fiber: an overview, *Progress in Polymer Science*, Vol. 32, N° 4, pp. 455–482.
- Hakkarainen M, 2002, Aliphatic polyesters: abiotic and biotic degradation and degradation products, *Advances in Polymer Science*, Vol. 157, 113-138.
- Huang SJ, Koenig MF, 1995, Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives, *Polymer*, vol. 36, N° 9, pp. 1877 – 1882.
- Kalambur SS, Rizvi H, 2005, Biodegradable and functionally superior starch-polyester nanocomposites from reactive extrusion, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, N° 4, pp. 1072.
- Kotnis MA, O'Brien GS, Willett JL, 1995, Processing and mechanical properties of biodegradable poly(hydroxybutyrate-co-valerate)/starch compositions. *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 3, N° 2, pp. 97–105.
- Liu F, Qin B, He L, Song R, 2009, Novel starch/chitosan blending membrane: Antibacterial, permeable and mechanical properties, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 78, N° 1, pp.146-150.
- Lu DR, Xiao CM, Xu SJ, 2009, Starch-based completely biodegradable polymer materials, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 3, N° 6, 366–375.
- Lucas N, Bienaime C, Belloy C, Queneudec M, Silvestre F, Nava-Saucedo JE, 2008, Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques, *Chemosphere*, Vol. 73, N° 4, pp. 429-442.
- Mariani P, Allganer K, Oliveira FB, Cardoso EJ, Innocentini-Mei LH 2009, Effect of soy protein isolate on the thermal, mechanical and morphological properties of poly(ϵ -caprolactone) and corn starch blends, *Polymer testing*, Vol. 28, N° 1, pp. 824-829.
- Martins AM, Santos MI, Azevedo HS, Malafaya PB, Reis RL, 2008, Natural origin scaffolds with in situ pore forming capability for bone tissue engineering applications. *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, N° 6, pp.1637-1645.
- Matzinos P, Tserki V, Kontoyiannis A, Panayiotou C, 2002, Processing and characterization of starch/polycaprolactone products, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 77, N° 1, pp. 17-24.
- McGrance SJ, Cornell HJ, Rix CJ, 1998, A simple and rapid colorimetric method for the determination of amylase in starch products, *Stärke*, Vol. 50, N° 4, pp. 158–163.
- Mina J, Valadez A, Toledano T, 2013, Estudio fisicoquímico de mezclas de almidón termoplástico (TPS) y policaprolactona (PCL), *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, Edición Especial, N° 2, pp. 31- 40.
- Mollega I, 2008, Caracterización y Biodegradación de mezclas de Policaprolactona y Poliácido Láctico con almidón de yuca. Trabajo de grado de la Maestría en Química. Universidad Simón Bolívar.
- Nor FM, Kurniawan D, Seo Y, Park J, Lee HY, Lim JY, 2012, Polycaprolactone–starch blends with corn-based coupling agent: physical properties and in vitro analysis. *Journal of Engineering in Medicine*, Vol. 226, N° 9, pp. 693–698.
- Odusanya O, Manan D, 2003, Effect of starch predrying on the mechanical properties of Starch/Polycaprolactone composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, N° 6, pp. 877–884.
- Pranamuda H, Tokiwa Y, Tanaka H, 1996, Physical properties and biodegradability of blends containing poly(ϵ -caprolactone) and tropical starches, *Journal of Polymers and the Environment*; Vol. 4, N° 1, pp.1-7.
- Pereira JD, Camargo RC, Alves N, Rodriguez-Perez MA, Constantino CJ, 2014, Biomaterials from blends of fluoropolymers and corn starch—implant and structural aspects, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 36, 226-236.
- Ratto JA, Stenhouse PJ, Auerbach M, Mitchell J, Farrell R, 1999, Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system, *Polymer*, Vol. 40, N° 24, pp. 6777-6788.
- Rutot D, Degée P, Narayan R, Dubois P, 2000, Aliphatic polyester-grafted starch composites by in situ ring opening polymerization, *Composite Interfaces*, Vol. 7, N° 3, pp. 215-225.
- Schwach E, Six J, Averous L, 2008, Biodegradable blends based on starch and poly(lactic acid): Comparison of different strategies and estimate of compatibilization, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 16, N° 4, pp. 286-297.
- Su J, Chen L, Li L, 2012, Characterization of polycaprolactone and starch blends for potential application within the biomaterials field, *African Journal of Biotechnology*, Vol. 11, N° 3, pp. 694-701.
- Vaidya UR, Bhattacharya M, 1994, Properties of blends of starch and synthetic polymers containing anhydride groups, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 54, N° 5, pp. 617-28.
- Villada HS, Acosta HA, Velasco RJ, 2008, Investigación de Almidones Termoplásticos, *Precursores de Productos*

Biodegradables, Información Tecnológica, Vol. 19, N° 2, pp. 3-14.

Vert M, Santos ID, Ponsart S, Alauzet N, Morgat JL, Coudance J, Garreau H, 2002, degradable polymers in a living environment: Where do you end up?, Polymer International, Vol. 51, N° 10, pp. 840-844.

Wang XL, Yang KK, Wang YZ, 2003, Properties of starch blends with biodegradable polymers, Journal of Macromolecular Science, Part C, Polymer Reviews, Vol. 43, N° 3, pp. 385-409.

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, Vol. 71, N° 1, pp. 109-118.

Wootthikanokkhan J, Santikunakorn S, 2005, Effects of propionyl content on the morphology, mechanical properties, and biodegradability of esterified cassava starch/polycaprolactone blends, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, N° 6, pp. 2154-2162.

Wu Ch, 2003, Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite, Polymer Degradation and Stability, Vol. 80, N° 1, pp. 127-134.

Wu KJ, Wu CS, Chang JS, 2007, Biodegradability and mechanical properties of polycaprolactone composites encapsulating phosphate-solubilizing bacterium *Bacillus* sp. PG01, Process Biochemistry, Vol. 42, N° 4, pp. 669-675.

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, Vol. 83, N° 1, pp. 22-31.

Zeng JB, Jiao L, Li YD, Srinivasan M, Li T, Wang YZ, 2011, Biobased blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption, Carbohydrate Polymers, Vol. 83, N° 2, pp. 762-768.

Zhang Y, Leng Y, Zhu M, Fan B, Yan R, Wu Q, 2012, Starches modified with polyurethane microparticles: effects of hydroxyl numbers of polyols in polyurethane, Carbohydrate Polymers, Vol. 88, N° 4, pp. 1208-1213.

Recibido: 10 de mayo de 2020

Aceptado: 20 de septiembre de 2020

Contreras R, Jesús Miguel: Licenciado en Química, Universidad de Los Andes (ULA). Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid. Profesor Titular ULA.

Barrios, Simón: Licenciado en Química, Universidad de Los Andes (ULA). Doctor en Química Aplicada-Mención Polímeros, Universidad de Los Andes (ULA). Correo electrónico: barriosramirezse@gmail.com

Aleida J. Sandoval: Ingeniero Agroindustrial. Universidad Nacional Experimental de los Llanos Ezequiel Zamora. Magister en Ciencia de los Alimentos. Universidad Simón Bolívar (USB). PhD Ciencia y Tecnología de Alimentos. The University of Reading. Reino Unido. Correo electrónico: asandova@usb.ve

Maria luisa Arnal: Ingeniero de Materiales de la Universidad Simón Bolívar (USB). Magister y PhD en Ciencia de los Materiales por la Universidad Simón Bolívar (USB). Profesor Titular USB. Correo electrónico: marnal@usb.ve.

López- Carrasquero, Francisco: Licenciado en Química, Universidad Simón Bolívar (USB). Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Politécnica de Catalunya (UPC). Profesor Titular, ULA. Correo electrónico: flopezcarrasquero@gmail.com

