

II Congreso Latinoamericano de Bio-Refinerías

Concepción - Chile

Efecto de los plastificantes citratos en las propiedades térmicas y reológicas de ácido Poliláctico

**Juan D. Sierra, María Noriega, Silvio Ospina
y Elkin Cardona**

Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho (ICIPC), Medellín, Colombia



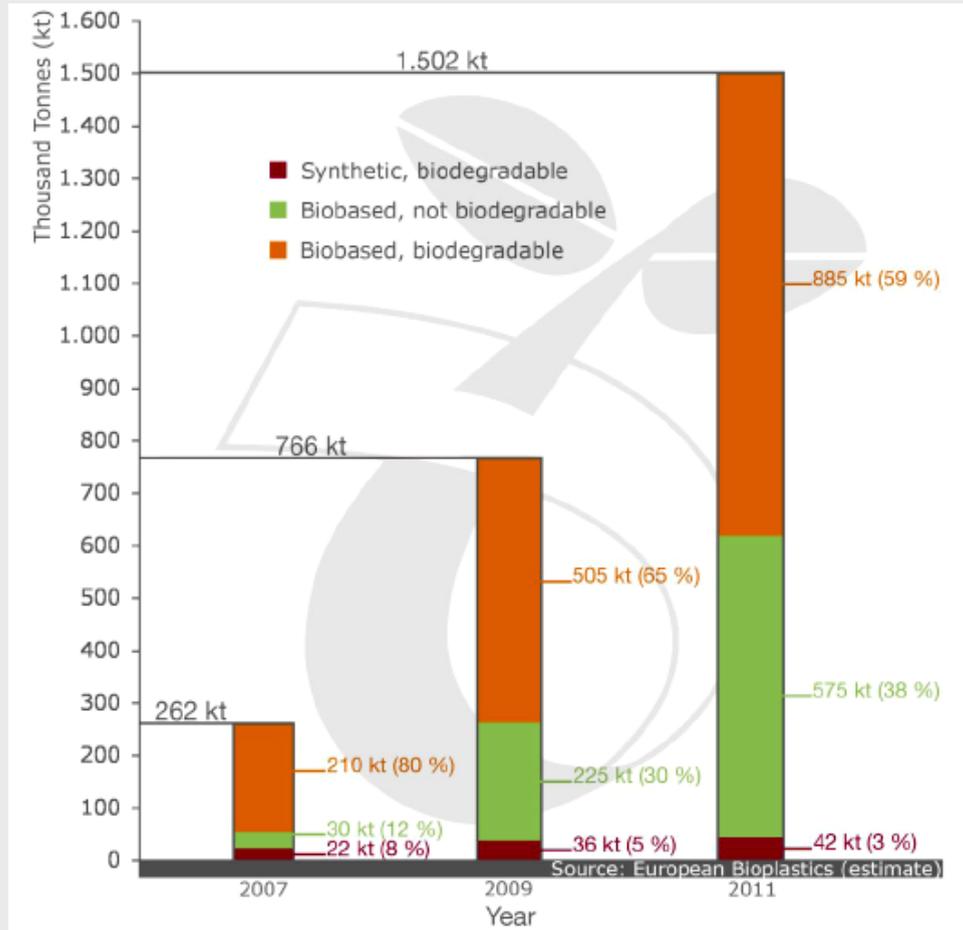
Contenido

- **Motivaciones**
- **Metodología experimental**
- **Resultados y discusión**
- **Conclusiones**
- **Investigaciones futuras**



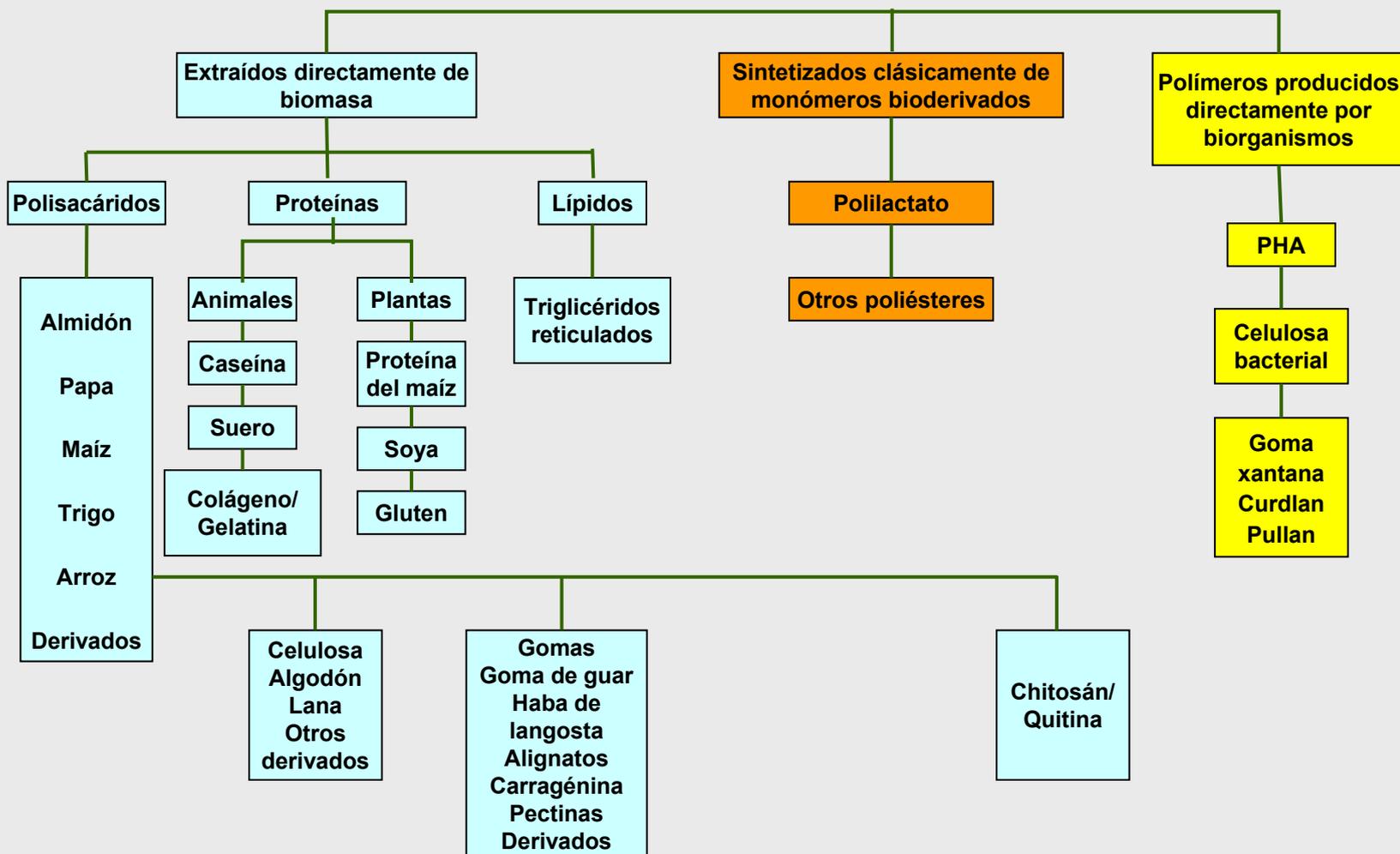
Motivaciones

- Biopolímeros han surgido como una respuesta a las tendencias ambientalistas para disminuir el impacto ambiental de los desechos plásticos y como una alternativa a los polímeros sintéticos derivados del petróleo

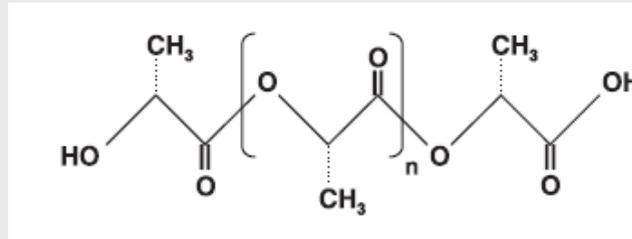


Clasificación de los polímeros biodegradables

Biopolímeros



Motivaciones



- El ácido Poliláctico es el biopolímero de mayor producción mundial y mayor crecimiento de la capacidad instalada.
- Algunos problemas reportados para el PLA:
 - **Rápida absorción de humedad:** deshumidificación y purga con gases inertes para evitar hidrólisis
 - **Ventana muy estrecha de procesamiento:** control temperatura, la velocidad de cizalladura (sensibilidad a altas velocidades de cizalladura) y el tiempo de residencia
 - **Baja viscosidad elongacional:** dificultad de procesamiento para fabricar películas por extrusión soplado y para la fabricación de envases por soplado de cuerpos huecos.
 - **Alta rigidez y baja resistencia al impacto:** uso de modificadores de impacto y plastificantes.
 - **Velocidad de cristalización baja**

Motivaciones

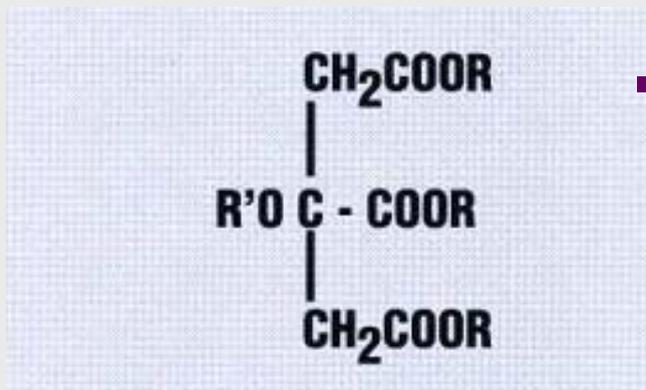
- Con el fin de mejorar flexibilidad y procesabilidad del PLA, se evaluará el efecto de plastificantes citratos en sus propiedades térmicas y reológicas.
- **Por qué plastificantes citratos?**
 - Pueden producirse a partir de fuentes renovables
 - Son biodegradables
 - Baja toxicidad
- **Trabajos previos de plastificación de PLA con citratos:**
 - **Labrecque y colab.:** buena eficacia y aumento de la degradación enzimática e hidrolítica
 - **Ljungberg y colab.:** saturación alrededor del 20%
 - **Ren y colab.:** incremento de la cristalizabilidad
 - **Li y Huneault:** en combinación con talco aumentaron velocidad de cristalización



Metodología Experimental

■ Materiales

- **PLA:** PLA 2002D de Nature Works (USA), MFI 5.84 g/10 min a 190°C/2.16 kg y 4.5% contenido del isómero dextrógiro.
- **Plastificante:** Tributil Citrato (Citrofol BI de Jungbunzlauer Suiza). Propiedades: Tg -89°C, MW 360.4 g/mol, temperatura de ebullición 170°C a 1.33 mbar y viscosidad 32.9 mPa.s a 25°C.



■ Tributil Citrato

- **R:** n-Butilo.
- **R':** H

Metodología Experimental

■ Preparación de mezclas

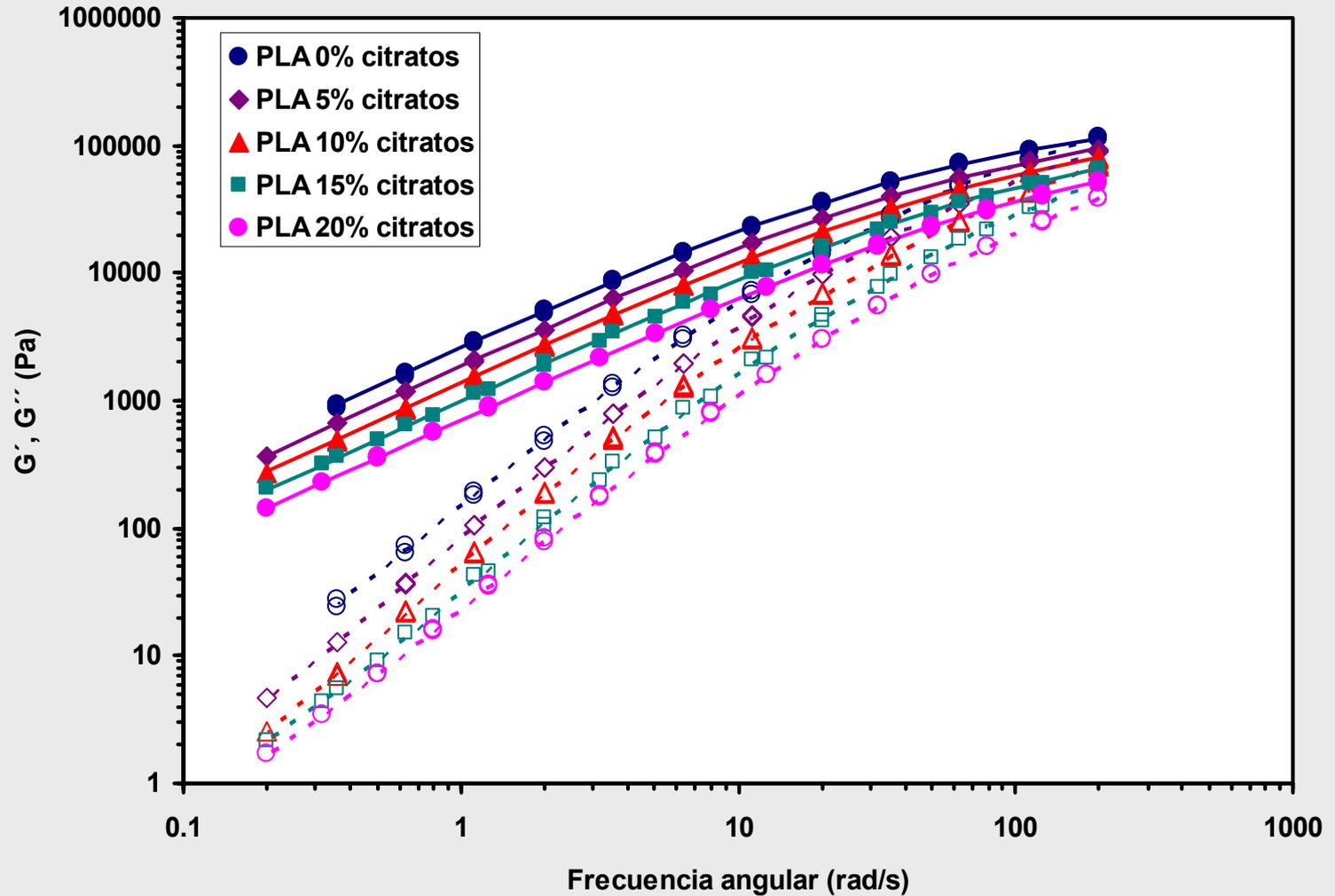
- Las mezclas se prepararon en la cámara de mezcla de un reómetro Haake.
- PLA se secó previamente por 2 h a 100°C.
- Para prevenir la degradación hidrolítica y térmica se utilizó 2000 ppm de mezcla de antioxidantes (Irganox 1076 e Irgafos 168 1:1).
- Se prepararon mezclas con 0, 5, 10, 15 y 20% en peso de plastificante, bajo atmósfera de nitrógeno, a temperatura de masa de 160°C y a 80 rpm .

■ Técnicas de caracterización

- **DSC:** 10 mg de muestra se calentaron desde -10°C hasta 170°C a 10°C/min bajo atmósfera de nitrógeno en una cápsula semihermética.
- **Reometría Rotacional:** Se utilizó un reómetro de plato-plato de 25 mm. Condiciones de ensayo: purga de nitrógeno, 165°C, frecuencia de 0.2 a 200 rad/s y deformación del 5% (dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal)

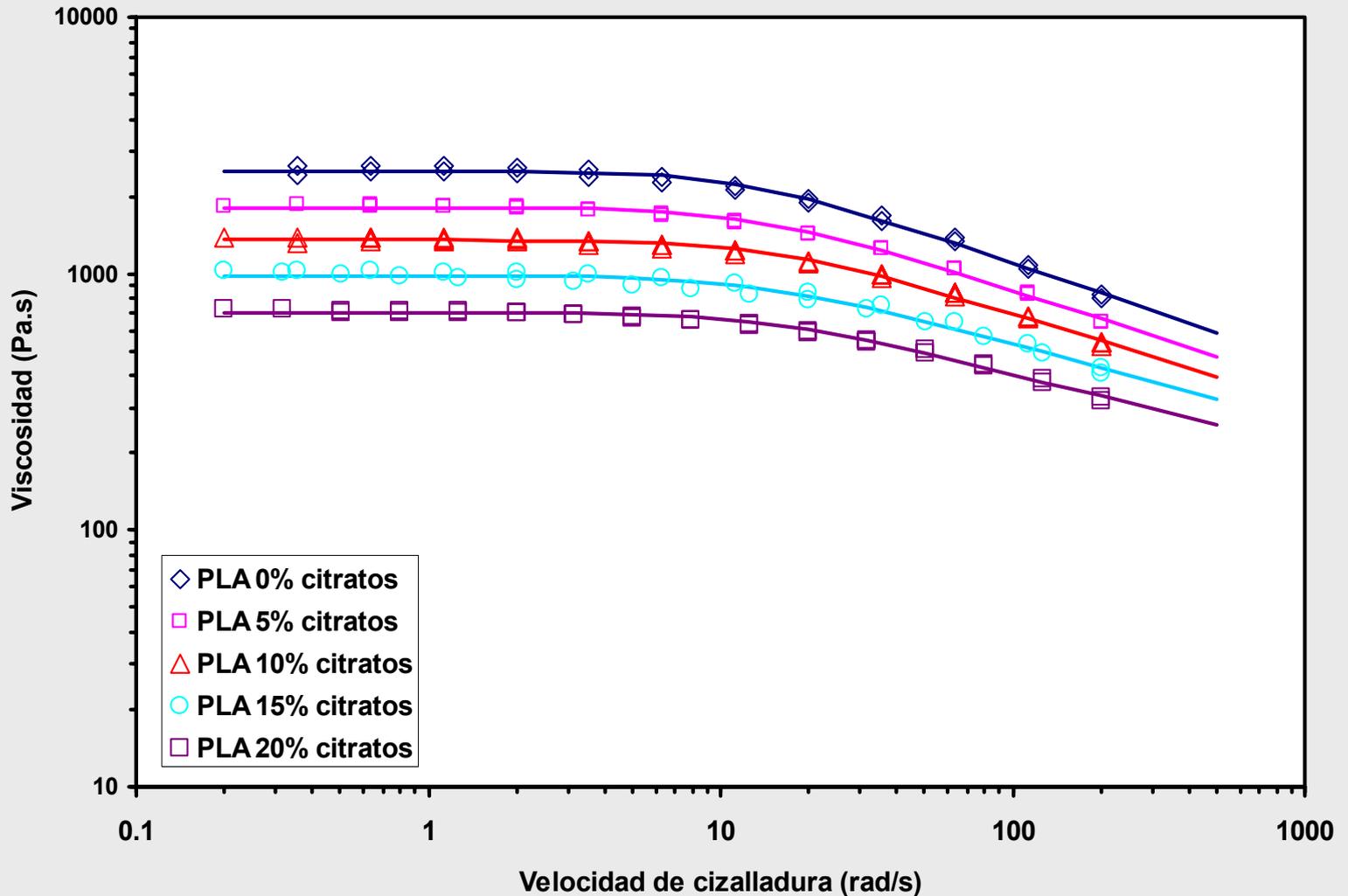


Resultados y discusión



Comparación del módulo de almacenamiento y pérdidas para el PLA puro y con diferentes contenidos de plastificantes (165°C)

Resultados y discusión



Comparación de la viscosidad en cizalladura para el PLA puro y con diferentes contenidos de plastificantes (165°C)

Resultados y discusión

Espectro de relajación discreto del PLA puro y con diferentes contenidos de plastificantes (165°C)

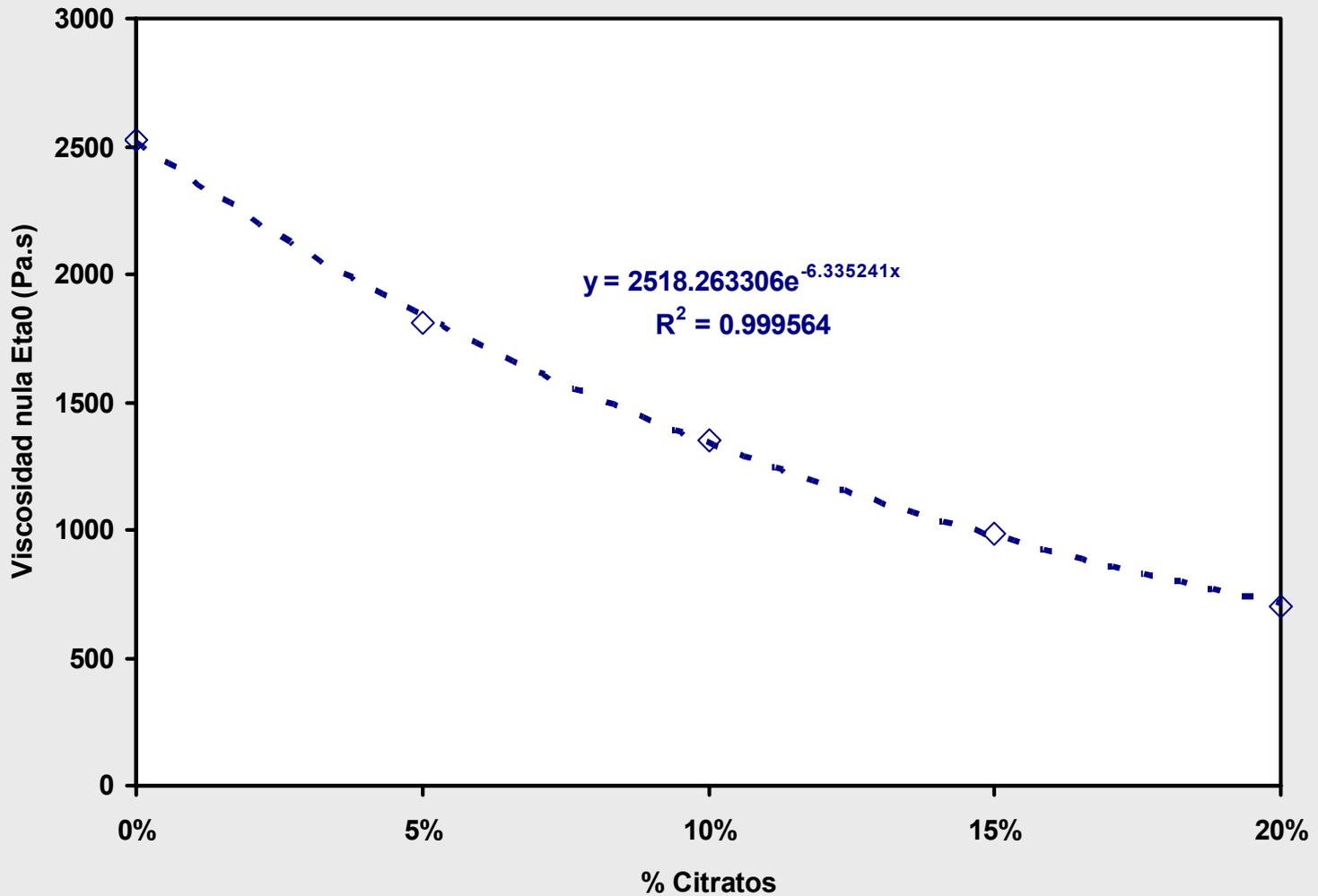
PLA 0% citratos		PLA 5% citratos		PLA 10% citratos		PLA 15% citratos		PLA 20% citratos	
Gi (Pa)	Tau (s)	Gi (Pa)	Tau (s)	Gi (Pa)	Tau (s)	Gi (Pa)	Tau (s)	Gi (Pa)	Tau (s)
2.312E+05	2.357E-03	9.400E-01	1.354E+01	1.396E+05	1.360E-03	1.600E+00	5.115E+00	2.250E+00	3.693E+00
2.400E+04	8.661E-03	5.399E+00	1.590E+00	5.496E+04	2.529E-03	5.103E+00	9.415E-01	1.126E+02	2.903E-01
4.885E+04	1.681E-02	6.413E+01	5.169E-01	3.990E+04	7.745E-03	2.540E+02	2.144E-01	1.448E+03	5.875E-03
1.146E+04	6.859E-02	8.404E+02	1.795E-01	1.819E+04	2.147E-02	2.403E+03	3.022E-02	2.233E+03	6.072E-02
7.906E+02	3.023E-01	1.698E+03	9.220E-02	3.805E+03	7.060E-02	3.331E+03	5.581E-02	4.340E+03	2.020E-02
1.787E+01	2.475E+00	1.313E+04	3.804E-02	3.014E+02	2.496E-01	3.251E+04	1.117E-02	1.789E+04	1.080E-02
		1.840E+04	8.000E-03	1.038E+01	8.117E-01	1.698E+05	1.763E-03	1.301E+05	1.922E-03
		3.862E+04	1.185E-02	4.027E-01	8.610E+00				
		2.061E+05	1.968E-03						

Parámetros del modelo de Carreau para la viscosidad (165°C)

% CITRATOS	0%	5%	10%	15%	20%
Eta0	2.522E+03	1.812E+03	1.351E+03	9.826E+02	7.028E+02
Lambda	8.269E-02	7.504E-02	6.671E-02	7.599E-02	7.105E-02
n	6.077E-01	6.307E-01	6.504E-01	6.970E-01	7.189E-01

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{\left[1 + \left(\lambda \cdot \dot{\gamma}\right)^2\right]^{\frac{1-n}{2}}}$$

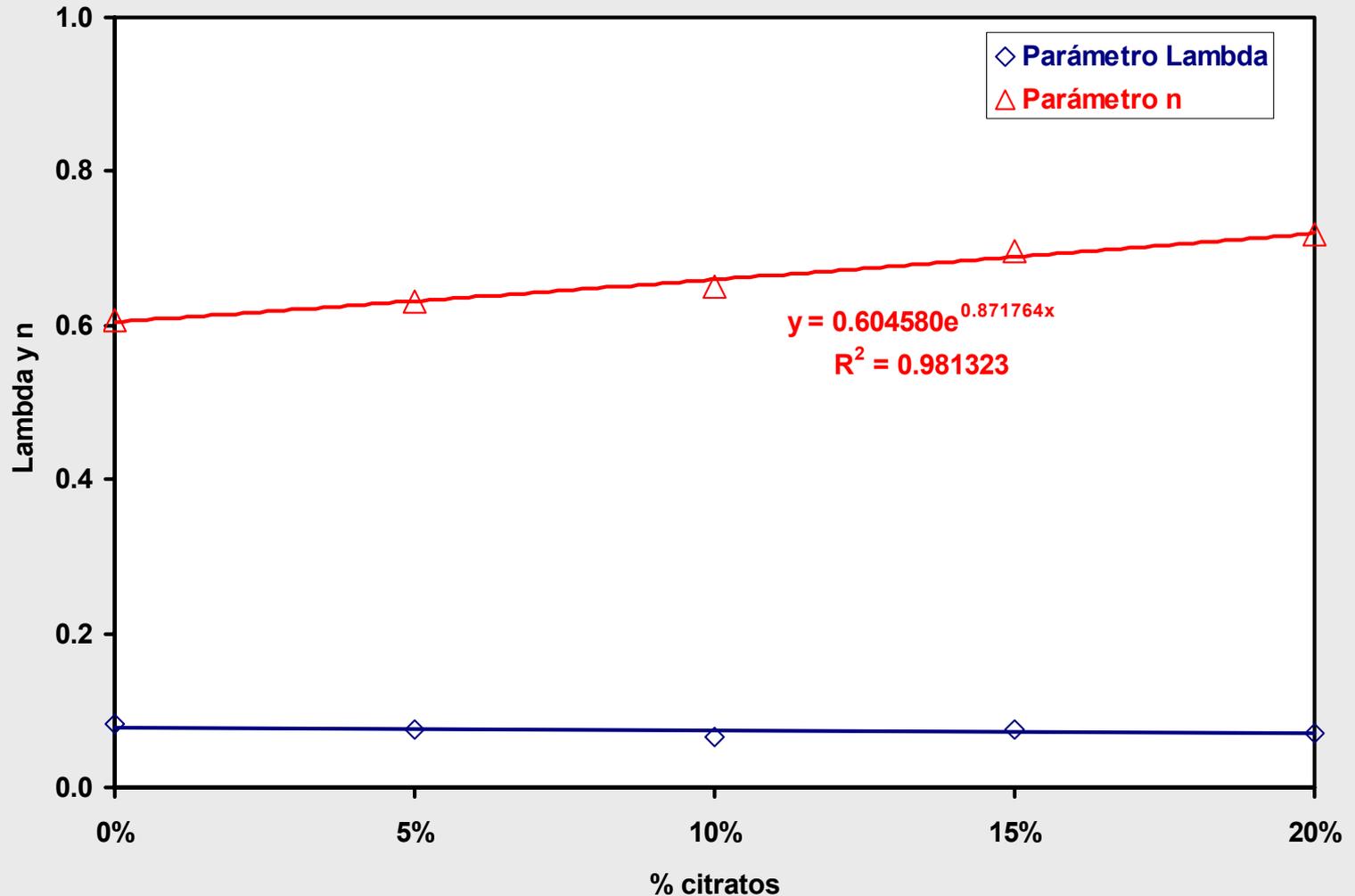
Resultados y discusión



Correlación de la viscosidad nula (parámetro Eta0) con el % de citratos



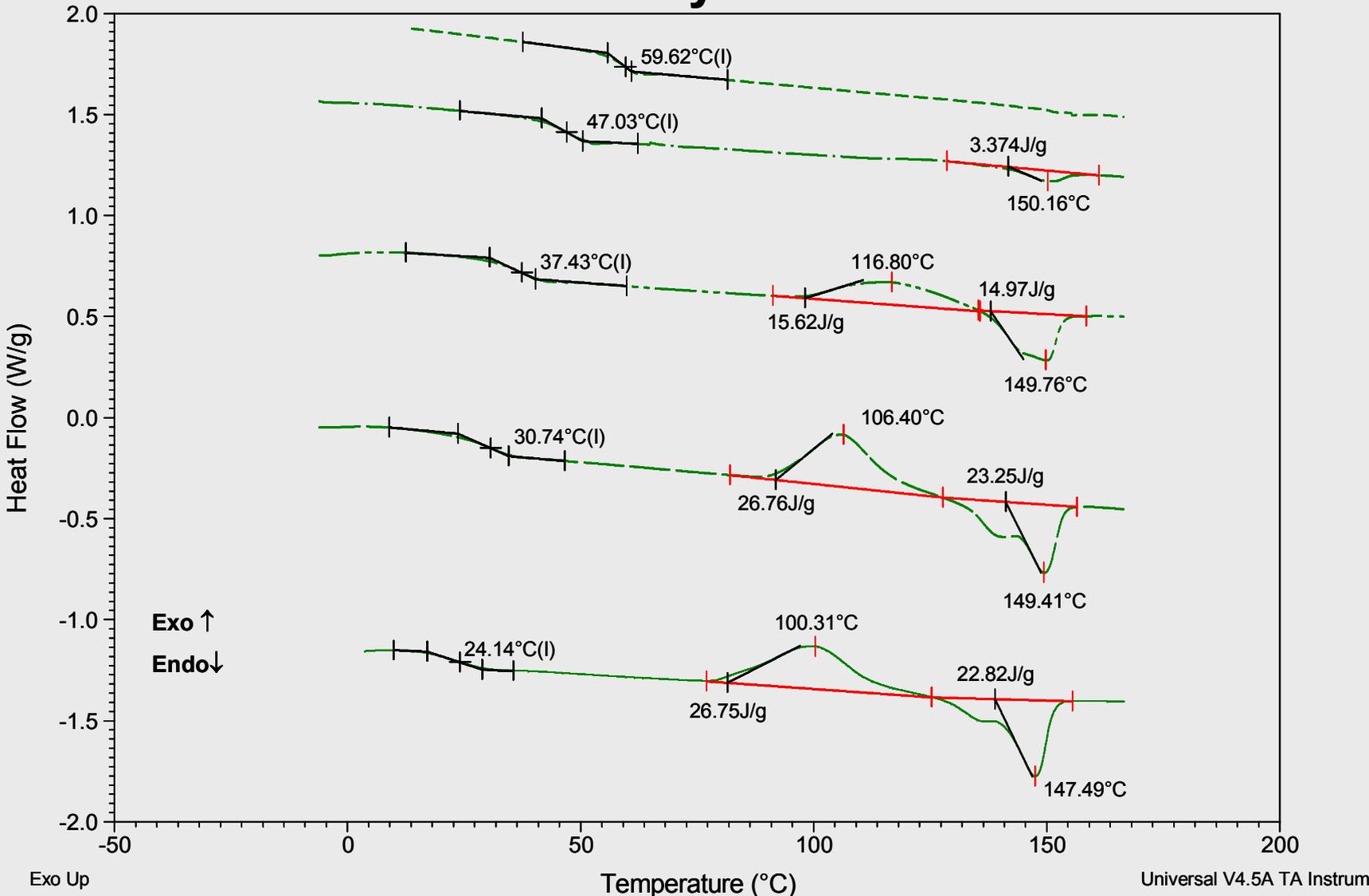
Resultados y discusión



Correlación del parámetro Lambda y n con el % citratos

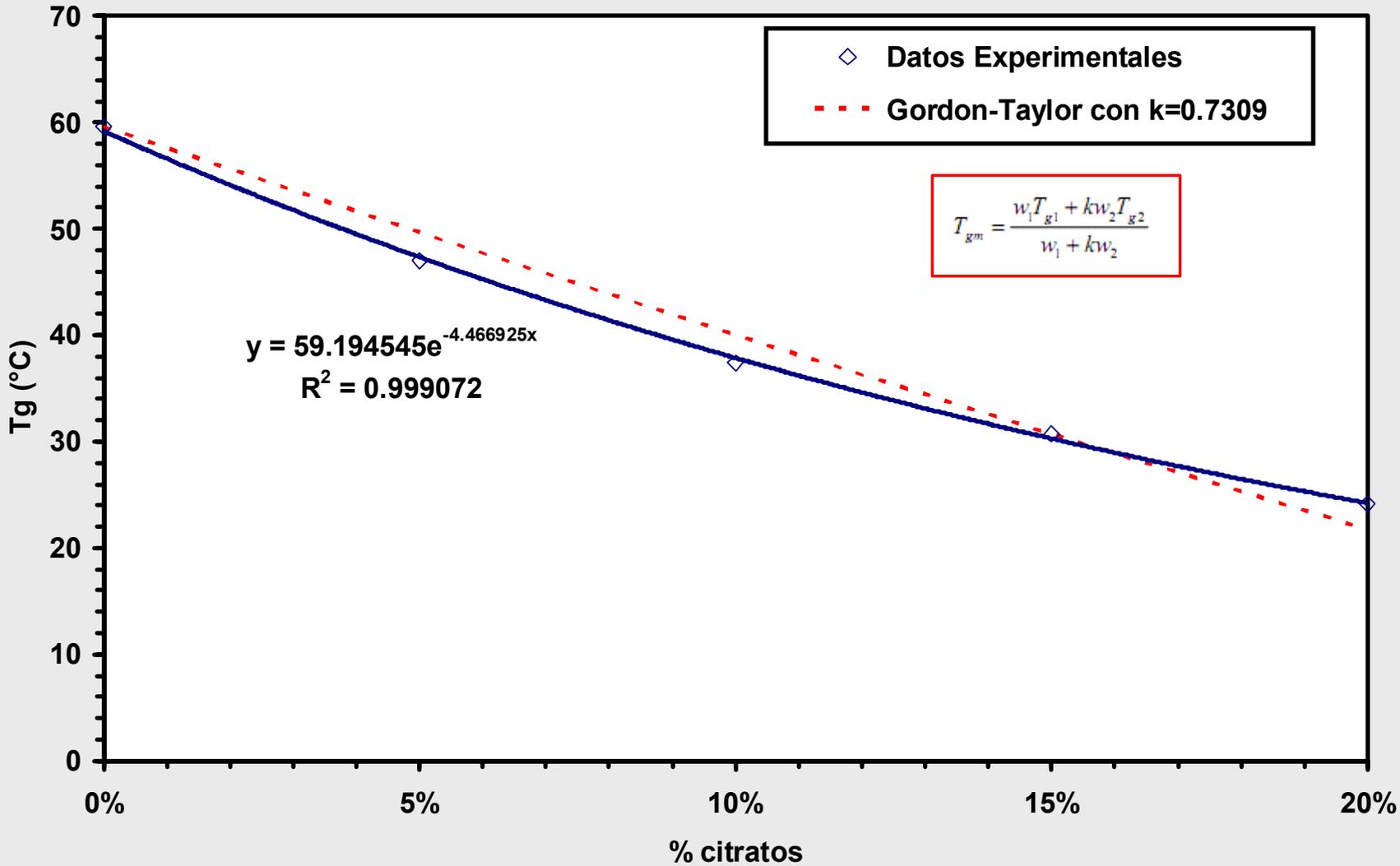


Resultados y discusión



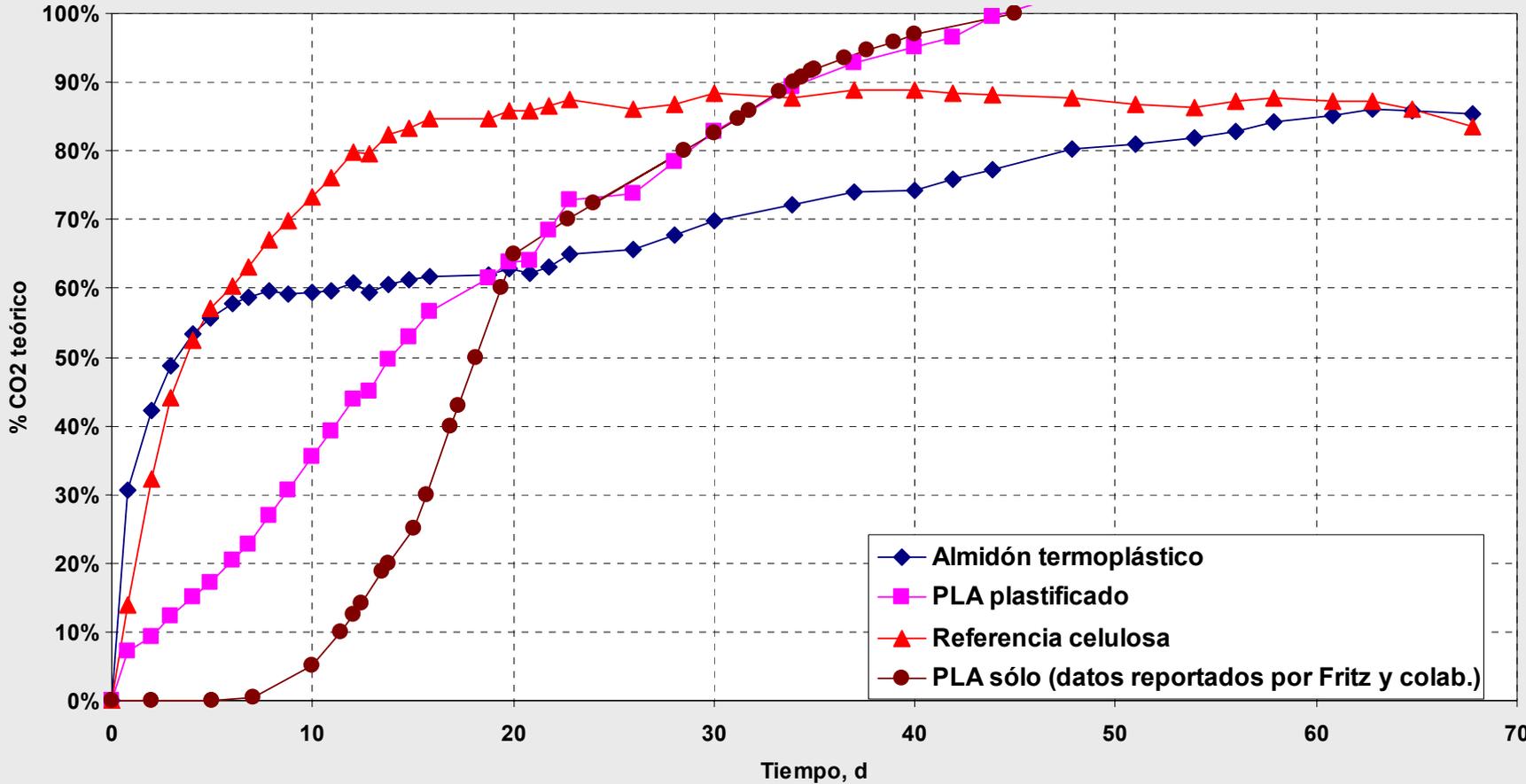
Termogramas del DSC para el PLA con diferente % citratos (de 0% arriba hasta el 20% abajo)

Resultados y discusión



Termogramas del DSC para el PLA con diferente % citratos (de 0% arriba hasta el 20% abajo)

Resultados y discusión



Pruebas de biodegradación ISO 14855 “Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions - Method by analysis of evolved carbon dioxide”

Conclusiones

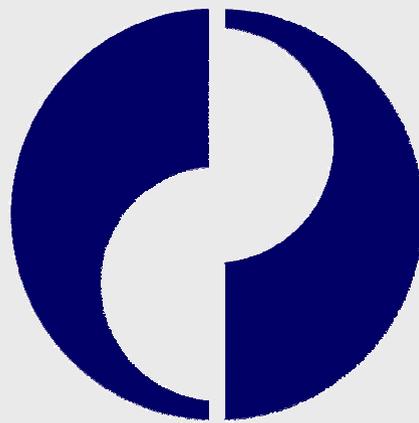
- Los citratos mostraron ser excelentes plastificantes para el PLA.
- Hasta el 20% en peso se observó una buena compatibilidad (por lo menos en el corto plazo).
- La disminución en la Tg, la viscosidad nula y el índice de pseudoplasticidad pueden correlacionarse exponencialmente con el incremento en el contenido de citratos en el intervalo experimentado (0 a 20% en peso).
- La incorporación de plastificantes aumenta la velocidad de cristalización del PLA.

Investigaciones futuras

- Preparación de mayores cantidades para inyectar probetas y evaluar propiedades mecánicas (módulo de elasticidad y resistencia al impacto).
- Evaluaciones de compatibilidad del plastificante a más largo plazo.
- Estudio del comportamiento térmico y reológico de otros citratos como plastificantes del PLA.



Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho



ICIPC

Cra. 49 # 5 Sur - 190 Tel. 574 311 6478
Fax 574 311 6381 Código postal 050022
E-mail: icipc@icipc.org - www.icipc.org
Medellín - Colombia

