

18TCAm. Bioadhesivos a base de almidón modificado aplicados a subproductos de la industria de la madera

Bioadhesives based on modified starch applied to by-products of the wood industry

Yuliana Monroy¹, Sandra Rivero^{1,2}, M. Alejandra García^{1,2}.

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), CCT CONICET La Plata. 47 y 116. 2. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115. La Plata, Buenos Aires, Argentina. yuliana.m92@hotmail.com.

Resumen

Los adhesivos naturales (bioadhesivos) son sustancias formuladas parcial o totalmente a partir de recursos naturales, siendo su utilización en la elaboración de paneles una alternativa interesante.

El objetivo del trabajo fue obtener bioadhesivos a partir de almidón de mandioca modificado, estudiar sus propiedades reológicas y evaluar su aplicación en la formulación de paneles sustentables.

Los bioadhesivos se formularon a partir de suspensiones de almidón de mandioca al 5% (p/p) modificado con 30% (p/p) de ácido cítrico o butano-tetra-ácido carboxílico (BTCA) gelatinizadas (90°C- 20min) con agregado de almidón nativo al 5% (p/p) como relleno. Las características reológicas de los adhesivos se analizaron en un reómetro Rheo Stress 600. Las pastas presentaron un comportamiento pseudoplástico; la incorporación del relleno aumentó la viscosidad aparente a 500s⁻¹. Los espectros dinámicos mostraron las características viscoelásticas del sistema.

Los paneles se obtuvieron a partir de mezclas de fibrofácil (SPF):adhesivo (1:1-1:0,6) en una prensa hidráulica. El color de los paneles se vio afectado por la relación SPF:adhesivo y la temperatura de moldeo (120-160°C). Los materiales más resistentes se obtuvieron con baja relación SPF:adhesivo y mayores temperaturas de procesamiento. Mediante FTIR-ATR se estudiaron la compatibilidad y las interacciones sustrato:adhesivo. Así, fue posible obtener paneles sustentables resistentes en base a un adhesivo ecocompatible.

Palabras clave: bioadhesivos, almidón modificado, reología, paneles sustentables.

Abstract

Natural adhesives (bioadhesives) are substances that are partially or totally formulated from natural resources being their use in panel production an interesting alternative from the environmental point of view. The objective of the work was obtain bioadhesives from modified cassava starch, to study their rheological properties and to evaluate their application in the formulation of sustainable panels.

Bioadhesives were formulated from cassava starch suspensions of 5% (w/w) cassava starch modified with 30% (w/w) citric acid or butane tetracarboxylic acid (BTCA) and gelatinized at 90°C for 20min with the addition of native starch at 5% (w/w) as filling. The rheological behavior of the pastes was analyzed in a Rheo Stress 600 rheometer. The starch pastes presented a pseudoplastic behavior. The incorporation of the filler increased the apparent viscosity. The dynamic spectra showed the viscoelastic characteristics of the system.

The panels were obtained from blends of fibrofácil (SPF):adhesive (1:1-1:0.6) by using a hydraulic press. The color of the panels was affected by the SPF:adhesive ratio and the molding temperature. The most resistant materials were obtained with low SPF:adhesive ratio and higher processing temperatures (120°C-160°C). Through FTIR-ATR compatibility and substrate:adhesive interactions were studied.

Thus, it was possible to obtain sustainable panels based on an ecocompatible adhesive.

Keywords: carboxylic acids, modified starch, rheology, sustainable panels.

1. Introducción

El uso de madera subutilizada y de los residuos generados en la actividad forestal como materia prima para la elaboración de paneles es una alternativa interesante, tanto desde el punto de vista medioambiental como por su viabilidad económica. Los adhesivos naturales (bioadhesivos) son sustancias formuladas parcial o totalmente a partir de recursos naturales. En el área de materiales, el almidón se ha utilizado como adhesivo en una amplia gama de productos, incluyendo aglutinantes, material de encolado, pegamentos y pastas (Umamura, 2012). El almidón de mandioca (*Manihot esculenta*) resulta muy atractivo en la formulación de este tipo de productos debido a su disponibilidad, bajo costo y naturaleza no tóxica y biodegradable (Iman, 1999). Por otra parte, el agregado de ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico y el butano tetra-ácido-carboxílico (BTCA) es una opción amigable con el medioambiente para modificar las propiedades de las suspensiones de almidón. La inclusión de estos poliácidos en la formulación de dispersiones adhesivas permite mejorar la interacción adhesivo-sustrato, incrementar la fuerza de adhesión, controlar la viscosidad y las propiedades reológicas del adhesivo, disminuyendo su tiempo de secado (Olsson, 2013). Además, una opción para mejorar las características reológicas de las formulaciones es la inclusión de cargas o rellenos en las mismas. A tal fin el efecto de la inclusión de almidón nativo resulta una opción poco estudiada.

El **objetivo** del trabajo fue obtener bioadhesivos a partir de almidón de mandioca modificado, estudiar sus propiedades reológicas y evaluar su aplicación en la formulación de paneles sustentables a través del estudio de las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y estructurales.

2. Materiales y métodos

2.1 Obtención de bioadhesivos

Se prepararon suspensiones de almidón de mandioca (*Manihot esculenta*) al 5% (p/p) con 30% (p/p) de ácido cítrico o butano-tetra-ácido carboxílico (BTCA) las que fueron gelatinizadas a 90°C durante 20min en un baño termostático. Para mejorar las propiedades de los adhesivos formulados se agregó almidón nativo de mandioca al 5% (p/p) como relleno.

2.1.1 Caracterización reológica

El comportamiento reológico de los bioadhesivos se analizó en un reómetro Rheo Stress 600

ThermoHaake (Haake, Alemania) usando un sistema plato-plato de 35 mm de diámetro (PP35) a temperatura controlada (20°C). Para estudiar el comportamiento de flujo de las suspensiones gelatinizadas de almidón se utilizó el modo rotacional. Las curvas obtenidas de esfuerzo vs velocidad de deformación se ajustaron matemáticamente con el modelo de Ostwald de Waele. Se calculó la viscosidad aparente de los adhesivos a 500s⁻¹. Además, para evaluar la dependencia con el tiempo del comportamiento reológico se determinó el índice de tixotropía (Pas⁻¹). Asimismo, utilizando el modo dinámico se hicieron barridos de frecuencia (0,01 a 100 Hz) a un valor de esfuerzo constante (1Pa). Los parámetros reológicos dinámicos registrados fueron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y la tangente del ángulo de desfase (tan δ). Los ensayos reológicos se realizaron al menos por duplicado.

2.2 Obtención de paneles sustentables

Para la obtención de los paneles se utilizó un subproducto del procesamiento de fibrofácil (SPF) empleando tamicos (ALEIN International, Argentina) con un tamaño de partícula aproximado de 300µm. Se prepararon mezclas de adhesivo y el SPF en diferentes proporciones. La mezcla se colocó en láminas de teflón previo a la etapa de termoformado. Los paneles se obtuvieron por termo-compresión de las mezclas utilizando una prensa hidráulica aplicando una presión de 300kg/cm² durante 30min en el rango de 120-160°C. Asimismo, se estudió el efecto de la relación SPF:adhesivo (1:1-1:0,6) en el procesamiento, la calidad y propiedades de los materiales obtenidos.

2.3 Caracterización fisicoquímica de los paneles

2.3.1 Color superficial

El color superficial de los paneles obtenidos se determinó mediante un colorímetro Minolta CR400 (Japón). Se utilizó la escala de CIELab, midiendo la luminosidad L y los parámetros de cromaticidad a*(rojo-verde), b*(amarillo-azul), chroma (C*) y ángulo hue (h). Se realizaron 10 determinaciones por muestra.

2.3.2 Espesor y densidad

Se determinó el espesor de los paneles obtenidos con un medidor digital, microprocesor CM-8222 para materiales no conductores y sustratos no ferrosos (SolTec, Argentina). Se realizaron al menos 10 determinaciones en diferentes posiciones elegidas al azar. Asimismo se calculó la densidad del material

(g/cm³) considerando el peso de muestras de área de 2cm x2 cm y el espesor de los mismos.

2.3.3 Ángulo de contacto

Para estudiar la humectabilidad o mojabilidad de la superficie de los materiales obtenidos se determinó el ángulo de contacto de los paneles obtenidos empleando un goniómetro modelo 190 (Ramé-hart, Instrument co., USA). En un portaobjeto se colocó la muestra adherida con cinta bifaz y se dejó caer una gota de agua calidad miliQ. Se realizó al menos 8 determinaciones para cada muestra. Las imágenes se obtuvieron con la cámara digital acoplada en el equipo.

2.3.4 Propiedades mecánicas

Se realizó un ensayo de punción empleando un analizador de textura TAXT2i Texture Analyzer (Stable Micro Systems Ltd, Reino Unido) para estudiar las características mecánicas de los paneles. Se utilizó una sonda SMSP/3 de aluminio de 2 mm de diámetro. A partir de los perfiles mecánicos se midió la fuerza máxima (N) y la deformación (mm). El esfuerzo (MPa) se calculó con la fuerza máxima y el área transversal de cada panel. Se realizaron al menos 10 determinaciones de cada panel. Los datos se procesaron utilizando el software Texture Expert.

2.3.5 FTIR-ATR

Los espectros FTIR-ATR de las muestras se obtuvieron en un espectrofotómetro de IR (Nicolet, iS 10 ThermoScientific, Madison, USA) con accesorio de cristal de diamante que permitió la obtención de espectros ATR (Reflectancia Total Atenuada). Los espectros se registraron entre 4000 y 400 cm⁻¹ por acumulación de 32 escaneos con una resolución de 4 cm⁻¹ en el modo de absorbancia. Los datos fueron analizados utilizando el software Omnic 8.3 (ThermoScientific, Madison, USA).

2.4 Análisis estadístico

Se realizaron análisis multifactoriales de varianza mediante el uso del software (InfoStat, 2016). Las diferencias se determinaron mediante el test de la diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) usando un nivel de significación p=0,05.

3. Resultados y Discusión

3.1 Análisis reológico

La suspensión de almidón de mandioca nativo (Figura 1a) presentó un comportamiento pseudoplástico tixotrópico, ajustando

satisfactoriamente con el modelo de Ostwald de Waele. La gelatinización en presencia de ambos ácidos policarboxílicos condujo a adhesivos con menor viscosidad aparente como consecuencia de la hidrólisis en las cadenas poliméricas del almidón. Similares resultados fueron obtenidos por Yu *et al.*, 2005. Asimismo, el agregado del relleno en la formulación adhesiva provocó un aumento del 52% en la viscosidad aparente para la formulación con ácido cítrico, mientras que en las formulaciones con BTCA dicho aumento fue del 139% (Tabla 1).

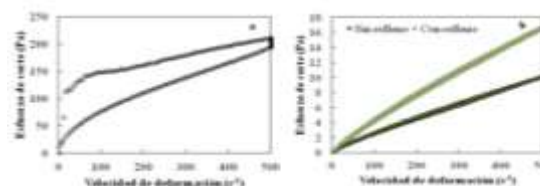


Figura 1. Esfuerzo de corte (Pa) en función de la velocidad de deformación (s⁻¹) para adhesivos a base de: a) almidón nativo, b) almidón tratado con ácido cítrico con o sin relleno.

Tabla 1. Parámetros reológicos del almidón nativo y de distintas formulaciones de adhesivos

Muestra	Tixotropía (Pas ⁻¹)	Viscosidad a 500s ⁻¹ (mPas)	G' (1Hz)	G'' (1Hz)
Nativo	24265 ^a	412,61 ^a	8,48 ^a	4,18 ^a
AC sin relleno	762 ^b	20,4 ^b	0,45 ^b	0,51 ^b
AC con relleno	68 ^c	30,9 ^c	0,58 ^c	0,65 ^b
BTCA sin relleno	-	37,32 ^d	0,56 ^c	0,71 ^b
BTCA con relleno	918 ^d	89,08 ^e	0,97 ^d	1,02 ^c

Los espectros mecánicos para las pastas tratadas con ácido evidenciaron un comportamiento del tipo de solución concentrada (Steffe, 1996) como consecuencia de la hidrólisis del almidón (Figura 2). Se observó una dependencia de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') con la frecuencia en todo el rango ensayado producto de la desestructuración del almidón generada por los ácidos.

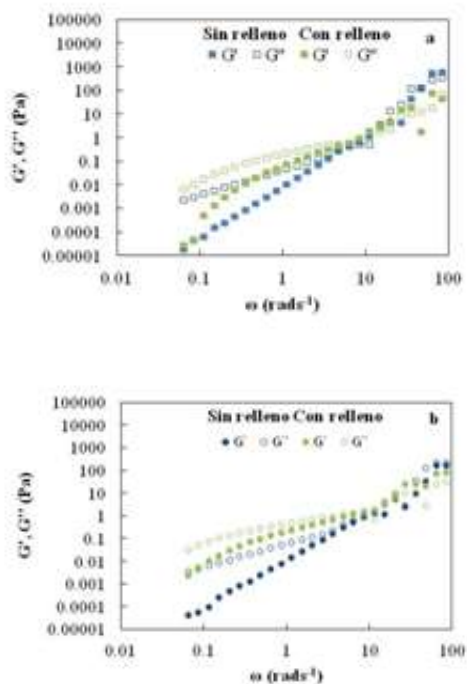


Figura 2. Espectros mecánicos de los bioadhesivos formulados con almidón de mandioca y a) ácido cítrico, b) BTCA con o sin relleno.

3.2 Paneles sustentables

A partir de estudio reológico de los adhesivos se seleccionaron las formulaciones con relleno para su aplicación en el diseño de paneles sustentables.

En las Figuras 3 y 4 se observan los paneles obtenidos por termo-compresión a distintas temperaturas de mezclas de residuos del procesamiento de fibrofácil (SPF) con distinta relación de los adhesivos desarrollados. La presencia de BTCA no permitió obtener una matriz homogénea a 120°C (Figura 3a) independientemente de la relación de SPF:adhesivo ensayada. Cabe señalar que las formulaciones adhesivas con BTCA relación SPF:adhesivo 1:0,6 resultaron ineficientes para la formación de paneles homogéneos. Esto podría ser un indicio de la necesidad de optimizar la relación SPF:adhesivo según el tipo de adhesivo utilizado.

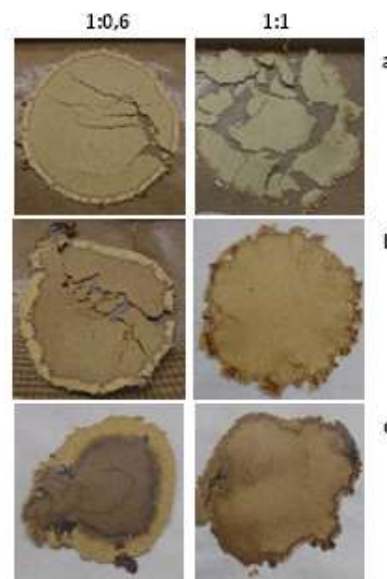
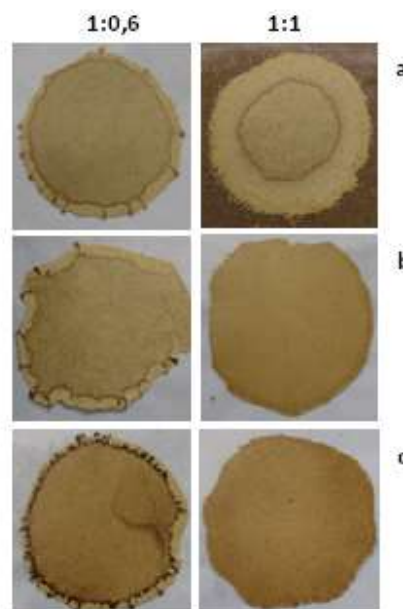


Figura 3. Paneles formulados a base de almidón modificado con BTCA a diferentes temperaturas de moldeo: a) 120, b) 140 y c) 160°C

En el caso de las formulaciones con AC, el prensado permitió obtener paneles con espesores en el rango de 732-954 μm y 654-942 μm para la relación SPF: adhesivo 1:0,6 y 1:1, respectivamente. Se observó una disminución de este parámetro con el aumento de la temperatura de prensado. Por su parte, los formulados con BTCA exhibieron valores en el rango de 586-947 μm y 399-578 μm para la relación SPF: adhesivo 1:0,6 y 1:1, respectivamente.



Las densidades obtenidas fueron en promedio de 1g cm^{-3} independientemente de la relación SPF:adhesivo ensayada. Similares resultados fueron informados por Umemura *et al.*, (2011).

Por su parte, el tratamiento con ácido cítrico permitió obtener paneles en todas las condiciones de temperatura y relación SPF:adhesivo ensayadas (Figura 4).

Figura 4. Paneles formulados con adhesivo a base de almidón modificado con ácido cítrico a diferentes temperaturas de moldeo: a) 120, b) 140 y c) 160°C

3.2.1 Color superficial

Con el prensado a 120 °C los paneles presentaron el color propio del residuo de SPF, el cual se intensificó a medida que aumentó la temperatura de prensado (Figura 5a,b); además de obtener un panel más compacto para el caso de los adhesivos formulados a partir de almidón modificado con ácido cítrico. Del análisis del efecto del tipo de ácido utilizado en la formulación del adhesivo a una temperatura fija (140°C) se observó un mayor valor de los parámetros de cromaticidad para los paneles con BTCA (relación 1:0,6), Figura 5c.

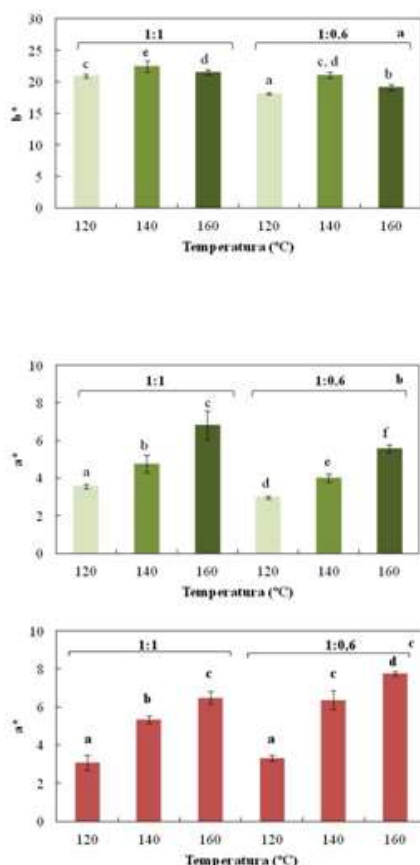


Figura 5. Valores de cromaticidad a* y b* para los paneles formulados a base de almidón modificado con a-b) ácido cítrico y c) con BTCA.

3.2.2 Ángulo de contacto

La superficie de los paneles resultaron hidrofóbicas producto de la formación de una matriz SPF:adhesivo resistente al agua. El entrecruzamiento entre el almidón modificado con los ácidos policarboxílicos y el residuo de madera durante el proceso de termo-compresión permitió obtener ángulos de contacto superiores a 60°, acentuándose esta tendencia con el aumento de la temperatura de moldeo (Figura 6a).

Del análisis del efecto del ácido en la formulación del adhesivo se pudo inferir que a igual relación SPF:adhesivo y temperatura de procesamiento, los paneles con BTCA presentaron ángulos de contacto inferiores respecto a los de AC (Figura 6b), indicando que presentan menor carácter hidrofóbico, Tabla 2. Esta es una característica relevante para este tipo de materiales ya que condiciona su utilización.

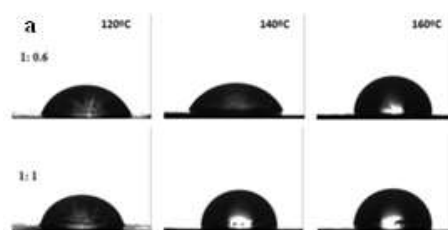


Figura 6a. Imágenes del ángulo de contacto sobre paneles formulados a base de almidón modificado con AC.

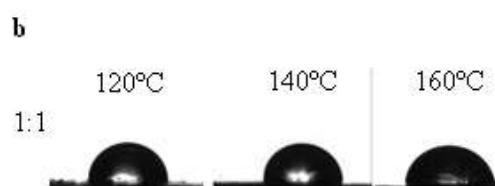


Figura 6b. Imágenes del ángulo de contacto sobre paneles formulados a base de almidón modificado con BTCA.

Tabla 2. Valores de ángulo de contacto de paneles formulados con AC y BTCA

Muestra	120°C	140°C	160°C
SPF:AC 1:0,6	62°	69°	84°
SPF:AC 1:1	72°	89°	90°
SPF:BTCA 1:1	75°	74°	71°

De acuerdo a Oliveira *et al.*, (2010) y Chen *et al.*, (2012) en el rango de temperatura de 100-160°C el número de grupos -OH libres en la superficie de la madera disminuye produciendo enlaces de hidrógeno intermoleculares y fuertes enlaces covalentes, por lo que las interacciones hidrofóbicas aumentan y la superficie disminuye la mojabilidad.

3.2.3 FTIR-ATR

La compatibilidad entre el adhesivo y el sustrato se estudió por FTIR-ATR. Los espectros evidencian la amplia banda de absorción en la región 3750-3000 cm^{-1} (Figura 7) atribuida al estiramiento O-H presentes en el almidón y en el SPF.

Se observó la banda a 1735 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo C=O característico de la unión éster (Ning *et al.*, 2007). La presencia de esta banda confirma la acción entrecruzante del ácido cítrico con la temperatura. Similares resultados fueron informados por Umemura *et al.* (2012) trabajando con materiales a base de madera y ácido cítrico. Los resultados obtenidos revelan que el ácido cítrico además de hidrolizar al almidón y fluidificar las suspensiones, genera reacciones de entrecruzamiento de los grupos -OH presentes en el almidón y celulosa del SPF, mejorando así la integridad de los paneles obtenidos (Reddy y Yang, 2010).

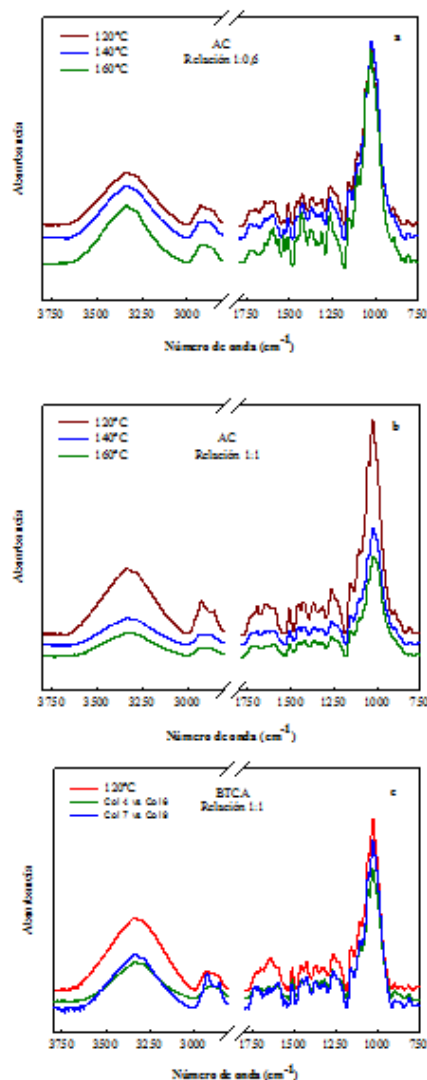


Figura 7. Espectros FTIR-ATR de los paneles formulados con a) ácido cítrico relación SPF:adhesivo 1:0,6, b) ácido cítrico relación SPF:adhesivo 1:1, y c) BTCA relación SPF:adhesivo 1:1

Para el otro ácido policarboxílico estudiado se observó un efecto similar. La Figura 7c muestra los espectros de los paneles obtenidos con BTCA evidenciando nuevamente la aparición de la banda a 1735 cm^{-1} . De acuerdo a Patil y Netravali (2016) existen tres contribuciones a dicha banda: (a) la del grupo carbonilo de la unión éster formada debido a la reacción entre BTCA-almidón/SPF o AC-almidón/SPF, (b) el carbonilo del ácido remanente de la reacción y (c) la contribución del grupo carbonilo del anión carboxilato.

Asimismo, la reacción de entrecruzamiento se produce en forma más eficiente en presencia de un catalizador, especialmente en el caso del BTCA (Patil y Netravali, 2016). Cabe destacar que en el presente estudio no se utilizó un catalizador para favorecer la reacción de esterificación.

3.2.4 Propiedades mecánicas

Los perfiles mecánicos de los paneles obtenidos presentaron diferencias respecto a la relación SPF:adhesivo utilizada. Los paneles formulados con el adhesivo a base de almidón modificado con ácido cítrico fueron más resistentes a la ruptura a medida que disminuyó la relación SPF:adhesivo y que aumentó la temperatura de prensado (Figura 8a).

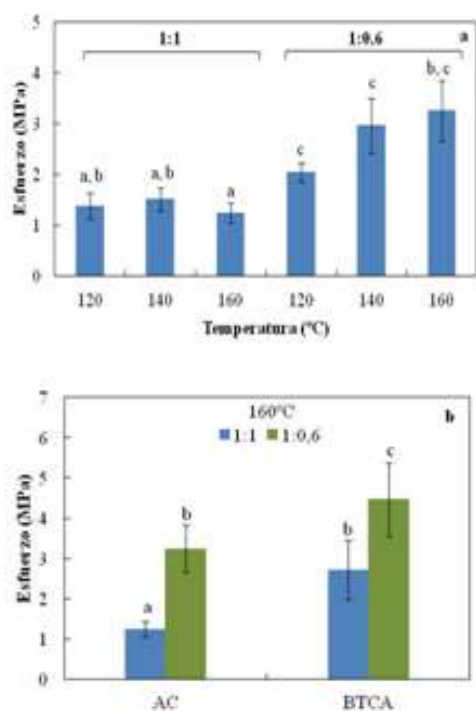


Figura 8. Valores de esfuerzo (MPa) en función de la temperatura de prensado para las relaciones SPF:adhesivo 1:1 y 1:0,6 en paneles formulados con a) ácido cítrico (AC) y b) AC o BTCA a una temperatura de 160°C

A partir del análisis del efecto del tipo de ácido (Figura 8b) a la temperatura de prensado más alta (160°C) se observó que independientemente de la relación SPF:adhesivo, el BTCA generó paneles más resistentes. Estos resultados se correlacionan con las interacciones sustrato-adhesivo observadas en los espectros de FTIR-ATR.

4. Conclusiones

La inclusión de ácido cítrico, BTCA y almidón nativo como relleno permitieron controlar las propiedades reológicas del bioadhesivo.

Fue posible obtener paneles sustentables resistentes a base de bioadhesivo formulado y subproductos del procesamiento de madera.

El color de los paneles se vio afectado por la relación SPF:adhesivo y la temperatura de prensado. Los materiales más resistentes se obtuvieron con baja relación SPF:adhesivo y mayores temperaturas de procesamiento. Los estudios FTIR-ATR revelaron las interacciones sustrato-adhesivo y la compatibilidad de los componentes de las matrices formuladas.

5. Referencias

Chen, Y.; Gao, J.; Fan, Y.; Tshabalala, M.A.; Stark, N.M. (2012). *Heat-induced chemical and color changes of extractive-free black locust (Robinia pseudoacacia) wood*. Bioresources, 7(2), 2236-2248.

Imam, S. H., Mao, L., Chen, L. y Greene, R.V. (1999). *Wood adhesive from crosslinked poly(vinylalcohol) and partially gelatinized starch: preparation and properties*, Starch, 51 (6), 225-229.

Ning, W., Jiugao, Y., y Xiaofei, W. (2007). The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends, Carbohydrate Polymers, 67 (3), 446-453.

Oliveira, R.M.; Brisolari, A.; Sales, A.; Gonçalves, D. (2010). *Wettability, shrinkage and color changes of araucaria angustifolia after heating treatment*. Materials Research 13(3), 351-354.

Olsson, E. (2013). *Effects of citric acid on starch based barrier coatings*. Karlstad University, Sweden.

Reddy, N. y Yang, Y. (2010). *Citric acid cross-linking of starch films*. Food Chem. 118, 702-711

Steffè, J. F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*, 1st ed., Freeman Press, USA.

Umamura, K., Ueda T., Munawar, S. S. y Kawai, S. S. (2011). *Application of citric acid as natural adhesive for wood*, J. of Applied Polymers Science, 123, 1991-1996.

Umamura, K., Ueda T., y Kawai S. (2012). *Characterization of wood based molding bonded with citric acid*, J. Wood Sci, 58 (1), 38-45.

Yu, J. G., Wang, N., y Ma, X. F. (2005). *The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol*. Starch, 57(10), 494-504.