

ESTUDIO FÍSICO-MECÁNICO Y TÉRMICO DE UNA RESINA NATURAL MOPA-MOPA ACONDICIONADA A DIFERENTES HUMEDADES RELATIVAS

PHYSICO- MECHANICAL AND THERMAL STUDIED OF MOPA-MOPA NATURAL RESIN CONDITIONED AT DIFFERENT RELATIVE HUMIDITIES

ESTUDA FÍSICA, MECÂNICA E TÉRMICA DE UMA RESINA NATURAL MOPA- MOPA ACONDICIONADAS A DIFERENTES HUMIDADES RELATIVAS

FERNANDO TORO¹, JOSE HERMINSUL MINA H², CARLOS ANDRÉS BOLAÑOS³

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las propiedades físico-químicas, térmicas y mecánicas de la resina Mopa-Mopa (MM), también conocida como barniz de pasto, extraída de la yema de la planta elaeagia pastoensis Mora. El proceso de extracción del material se llevó a cabo mediante de una lixiviación en caliente, empleando etanol como disolvente. A partir de la resina MM previamente obtenida, se elaboraron los especímenes de ensayo siguiendo un proceso de moldeo por compresión en caliente con ayuda de una prensa de platos calefactores. Las muestras se secaron a 80°C por 24 horas y posteriormente se acondicionaron a tres humedades relativas (H.R.) diferentes ($47 \pm 2\%$, $77 \pm 2\%$, y $97 \pm 2\%$). El análisis termogravimétrico (TGA), en la resina MM reveló que el material presentó estabilidad térmica hasta aproximadamente 230°C, sugiriendo esto que es factible llegar a transformarlo por la vía térmica. Por otro lado, con la prueba de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se estableció que la resina MM presentó algún grado

Recibido para evaluación: 15/05/2012. **Aprobado para publicación:** 21/08/2012

1 Programa de Ingeniería de Materiales, Universidad San Buenaventura. Cali, Colombia.

2 Escuela de Ingeniería de Materiales. Universidad del Valle.

3 Ingeniero de Materiales. Facultad de Ingeniería. Universidad del Valle.

Correspondencia: Correspondencia: jose.mina@correounivalle.edu.co

de semicristalinidad. Finalmente, la absorción de humedad y las propiedades mecánicas exhibidas fueron una función directa de las diferentes H.R. empleadas en el acondicionamiento.

ABSTRACT

*In this paper we studied the physico-chemical, thermal and mechanical properties of the Mopa Mopa (MM) resin, also known as varnish Pasto, obtained it from the leaf bud of the *elaegia pastoensis* Mora tree. The extraction process of the material is carried out by a hot leach, using ethanol as solvent. Using the MM resin the previously obtained, were prepared test specimens using a process of hot compression molding using a heating plate press. The samples were dried at 80°C for 24 hours and then conditioned at three different relative humidities (R.H.) ($47 \pm 2\%$, $77 \pm 2\%$ and $97 \pm 2\%$). Thermogravimetric analysis (TGA) in the MM resin revealed that the material showed thermal stability up to about 230°C, indicating that it is feasible to transform it by a thermal process. Later, tests Differential Scanning Calorimetry (DSC) was established that the MM resin had some degree of semi-crystallinity. Finally, moisture absorption and the mechanical properties presented were directly proportional to the different R.H. used on the preparation.*

RESUMO

*Neste trabalho foram estudadas as propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas da resina Mopa-Mopa (MM), também conhecido como verniz do Pasto, extraídas da gema planta *elaegia pastoensis* Mora. O processo de extração do material é realizado utilizando uma lixiviação quente, usando etanol como solvente. A partir da resina MM obtido anteriormente, foram preparados os espécimes de ensaio, utilizando um processo de moldagem por compressão a quente usando uma prensa de pratos de aquecimento. As amostras foram secas a 80°C durante 24 horas e depois condicionada menos três diferentes humidades relativas (H.R.) ($47 \pm 2\%$, $77 \pm 2\%$ e $97 \pm 2\%$). A análise termogravimétrica (TGA) na resina MM revelou que o material mostrou estabilidade térmica até cerca de 230°C, indicando que é viável para transformar a via térmica. Além disso, a evidência de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi estabelecido que o resina MM apresentaram algum grau de semicristalinidad. Finalmente, a absorção de umidade e as propriedades mecânicas apresentadas foram uma função direta do diferente H.R. utilizado na preparação.*

INTRODUCCIÓN

En la actualidad buena parte de los estudios de investigación en el área de los materiales poliméricos se están enfocando hacia el desarrollo de polímeros biodegradables que se caractericen por proceder de fuentes renovables [1]. Entre esta familia de materiales se encuentran las resinas naturales que son extraídas de las plantas, en Colombia existe diferentes

PALABRAS CLAVES:

Polímeros naturales, Resinas vegetales, Materiales renovables.

KEYWORDS:

Natural polymers, Vegetal resins, Renewable materials.

PALAVRAS-CHAVE:

Polímeros naturais, Resinas vegetais, Materiais renováveis.

variedades en el ecosistema con un gran potencial, ya que estas materias primas constituyen una fuente renovable para la obtención de polímeros naturales y biodegradables. El Barniz de Pasto es una resina natural que se obtiene por extracción química a partir del fruto y la yema de la planta *elaegia pastoensis* Mora, conocida popularmente como resina Mopa-Mopa (MM). Esta resina ha venido siendo extraída y beneficiada por generaciones de campesinos, con el fin de comercializarlas como materia prima para la elaboración y/o modificación de artesanías [2]. Actualmente existen pocos trabajos científicos relacionados con la caracterización estructural de la resina MM [3], siendo la mayor parte estudios muy preliminares donde se evalúan algunas propiedades físicas y/o químicas en aspectos asociados a la solubilidad del material, principalmente. Debido a lo comentado anteriormente, en este trabajo se efectuó una caracterización físico-química, térmica y mecánica en el material, haciendo énfasis en la influencia del acondicionamiento a tres humedades relativas diferentes (47, 77 y 97%). Algunas de las posibles aplicaciones que se conciben con el empleo de la resina Mopa-Mopa, se relacionan con la fabricación de materiales compuestos reforzados con residuos fibrosos orgánicos y que tengan un potencial uso como paneles fibroreforzados, este tipo de productos podrían llegar a ser susceptibles de sustituir algunos materiales actuales basados en polímeros sintéticos convencionales, dentro de los que se destaca el polietileno principalmente [4].

MÉTODO

Materiales

La Resina MM empleada provino del beneficio de la yema del árbol *elaegia pastoensis* Mora, mediante un proceso de extracción celular hasta obtener una resina sin impurezas sólidas; el etanol utilizado para la extracción fue grado absoluto con una pureza del 99,9% y se adquirió en Genquímicos S.A.

Extracción de la Resina Mopa-Mopa

La yema obtenida del árbol *elaegia pastoensis* Mora se almacenó a una temperatura de 5°C para su preservación, luego se sometió a una extracción por solvente, manteniendo el sistema bajo agitación y calentamiento. El proceso se inició empleando una relación de 20 g de material biológico (yema de la planta) por 150 ml de alcohol; después se calentó el

sistema a 50°C durante 15 minutos y se sometió a un proceso de filtrado. La disolución resultante se llevó a un intervalo de temperaturas de 80 a 100°C con el fin de evaporar el solvente; al extracto resultante se le agregó agua para ayudar a eliminar el alcohol remanente, y finalmente se dejó secar la resina MM a temperatura ambiente.

Preparación de láminas de resina MM

La resina MM, previamente extraída y purificada, fue sometida a un proceso de secado por 24 horas a 80°C y posteriormente conformada en láminas con ayuda de una prensa automática (Automatically operated platen press, type LabPro400 of FONTIJNE PRESSES), asistida por computador. El proceso de moldeo se efectuó a una temperatura de 140°C y una presión de 50 MPa, aplicadas durante 12 minutos incluyendo el tiempo de refrigeración. Se obtuvieron láminas de 1 mm de espesor, que posteriormente se troquelaron para la obtención de especímenes de ensayo tipo IV siguiendo la norma ASTM D638 [6].

Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Para el análisis de la resina MM, se empleó un equipo de espectro-fotometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) marca Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer, con Cristal de ZnSe y enterferómetro Michelson, provisto del accesorio para reflectancia total atenuada (ATR). El análisis fue realizado a 100 barridos y una resolución de 4 cm⁻¹.

Análisis Termo gravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo TA Instruments Ref. Q 50, con un intervalo de temperaturas de 20 a 650°C, una rapidez de calentamiento de 10 °C/min y bajo una atmósfera protectora de nitrógeno. Las muestras de resina MM ensayadas tuvieron un peso promedio de 10 mg.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La prueba de Calorimetría Diferencial de Barrido se efectuó en un equipo TA Instruments Ref. Q 20, a un intervalo de temperatura entre -60 y 175°C, una rapidez de calentamiento de 20 °C/min y una atmósfera protectora de nitrógeno con un flujo de 50 mL/min. La masa promedio de las muestras a analizar fue de 10 mg y se emplearon capsulas herméticas de aluminio.

Isotermas de absorción de humedad

Las muestras de la resina MM se secaron en un horno a 60°C durante 24 horas y posteriormente se introdujeron en tres desecadores acondicionados con dos sales y agua: el primero con una sal de carbonato de potasio, el segundo con una sal de cloruro de sodio y el tercero con agua destilada, para que se mantuvieran a una humedad relativa del $47 \pm 2\%$, $77 \pm 2\%$, y $97 \pm 2\%$ respectivamente. La humedad y la temperatura se verificaron a lo largo de todo el estudio con la ayuda de un higrómetro de referencia DT-3. La prueba se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM E104 [5]. Finalmente, se fueron tomando datos de ganancia de masa en función del tiempo (Pt) para una temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, la absorción de humedad (H) se calculó en forma de porcentaje tomando como valor de masa inicial el obtenido después del secado en horno (Ps), tal como se especifica en la ecuación 1.

$$H_{(\%) } = \left(\frac{P_t - P_s}{P_s} \right) \times 100 \quad (\text{Ec.1})$$

Ensayo de tensión

Se determinaron las propiedades mecánicas a tensión de las muestras de resina MM, una vez alcanzada la absorción de humedad en equilibrio, bajo condiciones de humedad relativa de 47% 77% y 97%, manteniendo la temperatura constante en 25°C. Las pruebas se llevaron a cabo en una máquina universal de ensayos mecánicos marca Tinius Olsen de referencia H50KS equipada con una celda de carga de 500 N. Se utilizaron especímenes tipo IV y se ensayaron con una rapidez de desplazamiento entre mordazas de 5 mm/min, siguiendo el estándar de la norma ASTM D-638 [6].

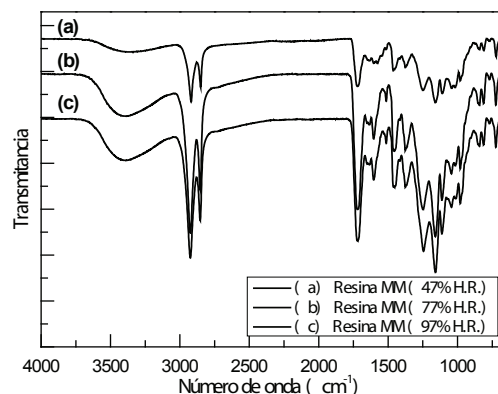
RESULTADOS

Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 1 se presentan los espectros FTIR correspondientes a la resina Mopa-Mopa, para las tres humedades relativas trabajadas.

Aquí se puede observar alrededor de 3360 cm^{-1} la banda asociada al estiramiento en tensión de los grupos

Figura 1. Espectro FTIR de la resina MM a diferentes H.R



hidroxilos -OH presentes en la estructura del material; destacándose, que la intensidad de esta señal se vio incrementada con el aumento de la humedad relativa empleada en el acondicionamiento, debiéndose esto a la mayor absorción de humedad que repercutió en la formación de nuevos puentes de hidrógeno entre moléculas de agua y la resina MM. Así mismo, en el cuadro 1 se muestran las otras bandas encontradas en la resina MM y el tipo de enlace asociado, resaltando que estos picos coinciden con los reportados por Insuasty *et al.* en el análisis por FTIR de una resina MM [7].

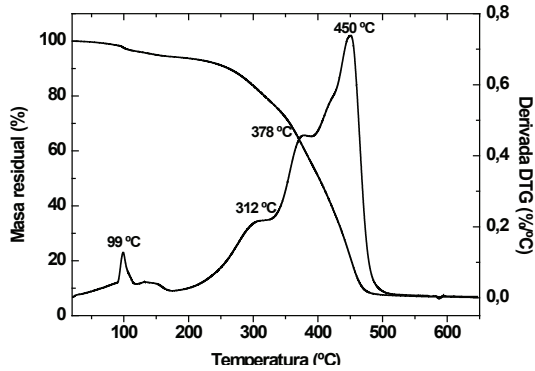
Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la figura 2 se presentan las curvas de análisis termogravimétrico (TGA) y su correspondiente derivada (DTG) para la resina MM, aquí se puede observar una disminución inicial de la masa a una temperatura

Cuadro 1. Principales enlaces en un espectro FTIR de la resina MM a diferentes H.R.

Tipo de enlace	Número de onda (cm^{-1})		
	HR 0%	HR47%	HR77%
Estiramiento en tensión hidroxilio-OH	3359,02	3388,00	3386,26
Estiramiento en asimétrico- CH_2	2923,58	2924,80	2924,73
Estiramiento en simétrico- CH_2	2853,47	2853,96	2853,93
Estiramiento en tensión $\text{C}=\text{O}$	1713,80	1720,13	1722,19
Estiramiento en tensión $\text{C}=\text{C}$	1653,92	1636,35	1635,86

Figura 2. Análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (DTG) para la resina MM.



cercana a los 100°C, que se debe a la pérdida de componentes volátiles en el material, principalmente agua y etanol residual que posiblemente quedaron del proceso de extracción de la resina. No obstante, es importante resaltar que hasta este momento la salida de dichos componentes no implica la degradación del material y por tanto estrictamente no se podría considerar como una reducción en la estabilidad térmica del mismo.

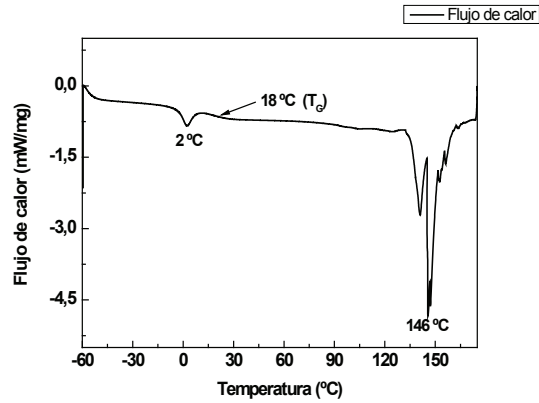
Conforme aumenta la temperatura alrededor de 230°C se genera un decrecimiento de la masa, asociado a la eliminación de otros componentes que constituyen la resina; de acuerdo a la curva de la derivada DTG, al menos hay tres diferentes materiales en la resina MM, que generan picos a temperaturas de: 312, 378 y 450°C y se asocian a pérdidas de masa de 18, 38 y 79% respectivamente.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Con el termograma correspondiente al análisis de la calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de la resina MM, presentado en la figura 3, se pudo observar unos picos endotérmicos asociados a transiciones de primer orden en el material y que sugirieron que la resina MM obtenida presentó algún grado de semicristalinidad.

La primer señal se dio a 2°C y podría corresponder a la fusión de agua absorbida por la resina, aquí hay que resaltar que el calentamiento en la prueba se inició a una temperatura de -50°C, por lo cual es factible que cualquier traza de agua pueda haberse solidificado en este punto. Por otro lado, a 146°C es claro que la resina presentó su temperatura de fusión.

Figura 3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la resina Mopa-Mopa.



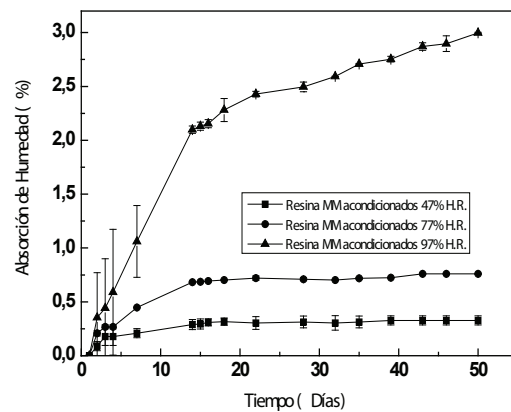
Cabe aclarar, que con el análisis termogravimétrico se evidenció que a temperaturas del orden de la de fusión de la resina MM, todavía no se presentaba degradación en el material. De igual manera, en el termograma se determinó que la temperatura de transición vítrea, a partir del análisis del cambio de la línea base del termograma, presentó un valor de 18°C.

Isotermas de absorción de humedad

En la figura 4 se presentan las gráficas correspondientes a las isotermas de absorción de humedad de la resina MM a diferentes tiempos de acondicionamiento y tres humedades relativas (47, 77 y 97%) diferentes.

En todos los casos al observar la pendiente de las curvas, se puede notar que durante los primeros días de

Figura 4. Isotermas de absorción a 25°C y 47, 77 y 97% H.R. de la resina MM a diferentes tiempos.



acondicionamiento el aumento de masa por la absorción de humedad ocurrió de manera rápida, hasta aproximarse a valores de equilibrio, especialmente para las muestras almacenadas a 47 y 77% de humedad relativa.

Como era de esperarse, el incremento en la masa debido al agua absorbida fue una función directa de la humedad relativa empleada en el acondicionamiento, debiéndose dicha absorción a la presencia de grupos hidroxilos, tal como se había comentado previamente con el análisis por FTIR, que le dan un carácter hidrofílico al material. En la figura 5 se pueden observar los valores de humedad en equilibrio para los especímenes acondicionados a 47 y 77% de humedad relativa. En el caso del material almacenado a la humedad de equilibrio más alta (97%), para los mayores tiempos trabajados, aún se observan pequeños incrementos graduales de masa.

Es de resaltar que los valores de absorción de humedad alcanzados en la resina MM se pueden considerar bajos si se comparan con otros materiales naturales como el almidón termoplástico, el cual exhibe absorciones del orden de 9, 37 y 60% para acondicionamientos a humedades relativas de 43, 75 y 97% [8, 9, 10].

Propiedades Mecánicas (Ensayo de Tensión)

Las muestras de resina MM presentaron resistencias mecánicas a tensión que variaron entre 12.7, 4.9 y 2.8 MPa, dependiendo de la humedad relativa usada en el acondicionamiento. De igual manera, la deformación en el punto de ruptura también fue una función directa de dichas condiciones de almacenamiento, de tal manera que se alcanzaron valores de: 0.8, 2.2 y 2.9, para las humedades relativas de 47, 77 y 97%. En este sentido, es claro que las moléculas de agua presentes en el ambiente jugaron un rol de agente plastificante en la resina MM, incrementando la deformación y disminuyendo la resistencia a tensión, en la medida que se incrementaba su abundancia con la humedad relativa de los desecadores utilizados en el acondicionamiento. Este fenómeno de plastificación por humedad ha sido igualmente reportado en el estudio de almidones termoplásticos a diferentes humedades relativas [11,12]. En la figura 6 se presentan gráficos de esfuerzo contra deformación para la resina MM a las diferentes H.R.

Figura 5. Absorción de Humedad en equilibrio para la resina MM a diferentes H.R.

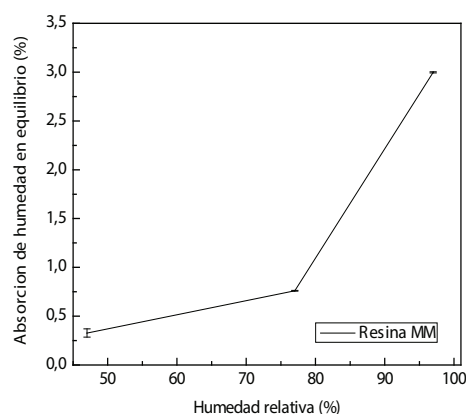
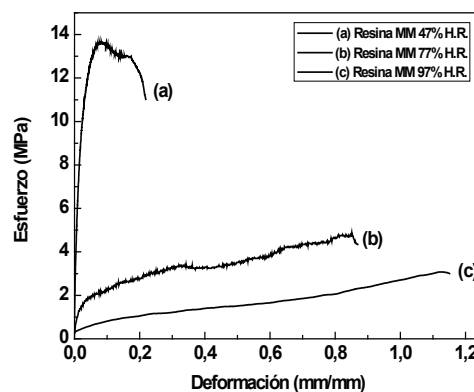


Figura 6. Gráficos de esfuerzo v.s. deformación para la resina MM a 47, 77 y 97% de H.R.



CONCLUSIONES

La resina MM presentó buena estabilidad térmica, hasta 230°C, por lo cual es factible que se pueda procesar el material por la vía de la fusión, usando métodos de transformación convencionales.

La humedad relativa empleada en el acondicionamiento de la resina MM afectó el desempeño mecánico del material, debido a que las moléculas de agua presentes en el ambiente actuaron como un agente plastificante; siendo esta variación de las propiedades mecánicas una función directa de la cantidad de agua absorbida.

La resistencia máxima a tensión de la resina MM resultó ser baja para humedades relativas altas (por encima del 77%), por tanto sería importante evaluar la posibilidad de realizar mezclas binarias o ternarias con polímeros biodegradables menos hidrofílicos y con mejor desempeño mecánico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte de la Universidad del Valle y la Universidad de San Buenaventura de Cali -Colombia.

REFERENCIAS

- [1] HUANG, M., YU, J. and MA, X. Ethanolamine as a novel plasticizer for thermoplastic starch. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 2005, p. 501-507.
- [2] GUAN, J., ESKRIDGE, K. and HANNA, M. Acetylated starch-poly(lactic acid) loose-fill packaging materials. *Industrial Crops and Products*, 22, 2004, p. 109-123.
- [3] MINA, J., ANDERSON, S., BOLAÑOS, C. y TORO, E. Preparación y caracterización físico-química y térmica de mezclas binarias de resina Mopa-Mopa (*elaegia pastoensis* Mora) y policaprolactona (PCL). *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 32 (2), 2012, p. 176-184.
- [4] TORRES, F. G. and CUBILLAS M.L., Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene. *Polymer Testing*, 24(6), 2005, p. 694-698.
- [5] AMERICAN SOCIETY TESTING FOR MATERIALS (ASTM). ASTM E-104: Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. West Conshohocken (United States of America): 2007, 5 p.
- [6] AMERICAN SOCIETY TESTING FOR MATERIALS (ASTM). ASTM D-638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken (United States of America): 2008.
- [7] INSUASTY, B., ARGOTI, J.C., ALTAREJOS, J., CUENCA, G. y CHAMORRO, E. Caracterización Físicoquímica preliminar de la resina del Mopa-Mopa (*Elaegia pastoensis* Mora), Barniz de Pasto. *Scientia et Technica* Año XIII, (33), 2007, p. 365-368.
- [8] CURVELO, A., CARVALHO, A. and AGNELLI, J. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymer*, 45, 2001, p. 183-188.
- [9] MA, X., YU, J. and KENNEDY, J. Studies on the properties of natural fibers reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymer*, 62, 2005, p. 19-24.
- [10] DA RÓZ, A., ZAMBON, M., CURVELO, A. and CARVALHO, A. Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. *Industrial Crops and Products*, 33, 2011, p. 152-157.
- [11] MINA, J., VALADEZ-GONZÁLEZ, A., HERRERA-FRANCO, P., ZULUAGA, F. and DELVASTO, S. Physicochemical Characterization of Natural and Acetylated Thermoplastic Cassava Starch. *Dyna*, 78, 2011, p. 185-193.
- [12] MINA, J., VALADEZ-GONZÁLEZ, A., HERRERA-FRANCO, P.J. y TOLEDANO, T. Influencia del tiempo de almacenamiento en las propiedades estructurales de un almidón termoplástico de yuca (TPS). *Ingeniería y Competitividad*, 11 (2), 2009, p. 95-106.