

## PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE PAPA OBTENIDAS POR CASTING Y EXTRUSION REFORZADAS CON MONTMORILLONITA DE SODIO MODIFICADA

González-Soto R. A.<sup>a</sup>, Sotelo-Bautista M.<sup>a</sup>, Gutiérrez-Meráz, F.<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Centro de Desarrollo de Productos Bióticos (Ceprobi-IPN), Departamento de Desarrollo Tecnológico, Carretera Yautepec-Jojutla, Km. 6, Calle Ceprobi No. 8, Col. San Isidro, C.P. 62731, Morelos, México. \* [rsoto@ipn.mx](mailto:rsoto@ipn.mx)

### RESUMEN:

En la actualidad ha surgido la necesidad de desarrollar materiales de empaque biodegradables utilizando polímeros naturales, tales como el almidón. La montmorillonita (MMT) es un nanomaterial de reforzamiento que puede modificarse químicamente para mejorar su interacción con la matriz polimérica y mejorar las propiedades de los materiales biodegradables. En el presente estudio, se utilizó almidón de papa nativo plastificado con agua y glicerol, y reforzado con MMT modificada, para la obtención de películas mediante el proceso de vaciado en placa y extrusión. Para las películas elaboradas por extrusión se evaluaron las propiedades mecánicas de tensión a la fractura (TF) y el porcentaje de elongación (%E), así como la permeabilidad al vapor de agua (PVA), utilizando dos diferentes concentraciones de MMT (5 y 10%). El valor menor de PVA registrado fue de  $3.25 \times 10^{-10}$ g/s.mPa y la TF aumentó con la adición de la nanoarcilla como material de refuerzo. Para el método de vaciado en placa se realizó el análisis fisicoquímicos de los materiales, analizando algunas propiedades como la solubilidad e isoterms de sorción. Se encontró que las películas con MMT fueron menos solubles y adsorbieron menos agua que aquellas a las que no se les agregó la nanocarga.

### ABSTRACT:

Nowadays, it has become necessary to develop biodegradable packaging materials, using natural polymers as starch. Montmorillonite (MMT) is a reinforcement nanomaterial that can be chemically modified to enhance its interaction with the polymer matrix and improve the properties of biodegradable materials. Native potato starch plasticized with water and glycerol was used in this study, and was reinforced with modified MMT to obtain films by casting and extrusion processes. In the films prepared by extrusion, the mechanical properties of tensile strength (TS) and percent of elongation (% E), and the water vapor permeability (PVA) were assessed using two different concentrations of MMT (5 and 10%). The lowest value of PVA was  $3.25 \times 10^{-10}$ g/s.mPa and TS increased with the addition of nanoclay. In the films made with the casting method the solubility and water sorption isotherms were achieved. It was found that films with MMT were less soluble and adsorbed less water than those, which were not added with nanofiller.

### Palabras clave:

Almidón de papa, biopelículas biodegradables, Montmorillonita.

### Keywords:

Potato starch, biodegradable films, montmorillonite.

**Área:** Desarrollo de nuevos productos.

### INTRODUCCIÓN

El almidón es considerado un polímero con alto potencial para aplicaciones en plásticos biodegradables. Sin embargo, el almidón plastificado no reúne todas las propiedades necesarias que se requieren en la industria de empaques como son resistencia mecánica, ya que son quebradizos, y con una alta permeabilidad al vapor de agua (PVA). La alta PVA se debe al carácter hidrofílico del almidón, que también es responsable de su baja estabilidad

(Guerra-Della Valle, *et al.*, 2008). Las propiedades mecánicas y de barrera de las películas de almidón pueden mejorarse, adicionando materiales a nanoescala, para formar nanocompuestos (Sanguansri, 2006). Dentro de las nanopartículas se tiene a las arcillas como la montmorillonita de sodio (MMT), cuya estructura laminada permite que se difunda en la matriz polimérica y se mejoren las propiedades de las películas de almidón (Gianellis, 1996). Las nanoarcillas se usan para reforzar las películas de polímeros debido a su gran área interfacial, la cual cambia la movilidad molecular, el comportamiento de relajación y consecuentemente las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera del material (Kamperapappum, *et al.*, 2007). Se ha sugerido que mediante la modificación de la superficie de las nanoarcillas, con la adición de agentes químicos (ácidos orgánicos), se favorecen las interacciones con el polímero, permitiendo obtener una mejor dispersión de las nanoarcillas dentro de la matriz polimérica y por lo tanto se mejoran también sus propiedades mecánicas y de barrera (Huang, *et al.*, 2006). El objetivo del presente trabajo fue evaluar el efecto de la concentración de MMT modificada, en las propiedades de las películas de almidón de papa elaboradas por el método de casting y extrusión.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

Se utilizó almidón de maíz nativo de Industrias Alimenticias FABP, S.A. de C.V.; glicerol ACS para uso en el laboratorio (Productos Químicos Monterrey, S.A. de C.V.). Se utilizó nanoarcilla montmorillonita (Sigma-Aldrich 682659-500G); Ácido cítrico monohidratado (Sigma-Aldrich 5949291- 500g) y Ácido sulfúrico (Fermont 7649364).

### **2.1 Modificación de la MMT**

La modificación de la MMT se realizó usando 1.68g de ácido cítrico (8.75 mmol) y 0.8 mL de ácido sulfúrico (98%) los cuales se adicionaron en 230 mL de agua destilada a 80 °C posteriormente, esta solución se mezcló con una suspensión de arcillas que contenían 5g de MMT en 100 mL de agua destilada. La mezcla se agitó por 3h a 80°C, y después se enfrió a temperatura ambiente. Posteriormente se realizaron lavados con agua destilada y se centrifugó a 3000 rpm por 30 min. La MMT modificada se secó a 60 °C por 24h, y finalmente se molió hasta obtener un polvo fino y se pasó por un tamiz de malla 100 (Huang, *et al.*, 2006).

### **2.2 Preparación de las películas elaboradas por casting y extrusión**

Las películas de almidón de papa reforzadas con MMT, fueron preparadas mediante la técnica de vaciado en placa "casting". Se utilizó una concentración del 4% (BS) de almidón, se dispersó en agua destilada y se mezcló con glicerol (40% en peso BS de almidón) y la MMT (5 y 10% en peso BS de almidón). La solución filmogénica se colocó en placas de petri y se dejaron secar en una estufa de convección durante 24h a 40-45°C; las películas se almacenaron a una humedad relativa de 57% para su posterior análisis.

Las películas de almidón de papa elaboradas por extrusión se procesaron con una húmeda de 22% y 27% de glicerol como agente plastificante. Se pesaron los componentes de las películas y se homogenizaron durante 30 min con una mezcladora (KitchenAid Classic St. Joseph, modelo MK4555WH, Michigan USA). La mezcla se almacenó toda la noche, en refrigeración para obtener una humectación homogénea de la muestra. La extrusión se llevó a cabo en dos

pasos en un extrusor de laboratorio (Beutelspacher, modelo 19-24, México D.F.), de un solo tornillo con un  $\varnothing$  de 19 mm y una relación longitud/diámetro de 24, con tres zonas de calentamiento. En el primer paso para la obtención de las películas, la mezcla se sometió a un peletizado en el extrusor con un dado circular de 5 mm de diámetro y en el segundo paso se hizo pasar por un dado laminador con 3 mm de abertura, para formar las películas.

### 2.3 Propiedades mecánicas

Para la medición de las propiedades de tensión a la fractura (TF) y el porcentaje de elongación (%E); se utilizó un analizador de textura modelo TA-XT2i (Stable Micro Systems, Surrey, UK). La fuerza máxima de deformación (Mpa) y la de deformación (%E) a la fractura fueron determinados directamente de la curva de deformación vs esfuerzo.

### 2.4 Permeabilidad al vapor de agua

A las películas elaboradas por extrusión se le determinó la permeabilidad al vapor de agua, usando el método oficial de la ASTM, (1989).

### 2.5 Determinación del porcentaje de solubilidad

El porcentaje de solubilidad de las películas se determinó de acuerdo a la metodología propuesta por García, *et al.*, (2004), 1 g de muestra se pesó y se colocó en un vaso de precipitado, se le agregaron 80 mL de agua desionizada. Las muestras se mantuvieron en agitación constante por 1 h a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de agitación, las piezas de película se secaron en una estufa a 100°C durante 8 h. Se calculó el porcentaje de materia soluble (%solubilidad).

### 2.6 Isotermas de sorción

Las isotermas de sorción se determinaron mediante el método estático, con el uso de soluciones salinas saturadas para obtener diferentes humedades relativas (Labuza, 2000).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Propiedades mecánicas

La tensión a la fractura (TF) de las películas de almidón, elaboradas a partir de mezclas de almidón y glicerol, y reforzadas con MMT de sodio mediante extrusión de un solo tornillo, se muestra en la tabla I. Se puede observar que la TF tiende a aumentar con un incremento en el porcentaje de MMT. Tang *et al.*, (2008) encontraron que un incremento en el porcentaje de MMT reforzó la TF de películas elaboradas a partir de almidón de maíz, trigo y papa. El %E disminuyó al adicionar MMT de sodio, lo cual se puede atribuir a la intercalación de las capas de silicatos, que provoca una disminución de la flexibilidad. Mondragon, *et al.* (2008) reportaron que el % E disminuye con respecto al incremento del contenido de MMT en nanocompositos de almidón de maíz normal: sin embargo, en nanocompósitos con almidón con mayor contenido de amilosa (amilomaíz), la presencia de MMT no tuvo un efecto significativo.

Tabla I. Tensión a la fractura (%TF), elongación (%E) y permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas de almidón evaluadas con diferente concentración de MMT

Muestra	MMT (%)	Glicerol (%)	Humedad (%)	TF (Mpa)	E (%)	P.V.A x 10 <sup>-10</sup> (g/s.mPa)
Control	0	27	22	4.88 ±0.71 <sup>a</sup>	117.680 ±10.6 <sup>a</sup>	6.75 ±0.69 <sup>a</sup>
MMT	5	27	22	4.99 ±0.73 <sup>a</sup>	96.8014 ±14.9 <sup>a</sup>	6.59 ±0.27 <sup>a</sup>
MMT	10	27	22	6.40 ±1.9 <sup>b</sup>	60.8014 ±25.8 <sup>b</sup>	3.25 ±0.13

Letras iguales indican que no hay diferencias significativas. ± Desviación estándar

### 3.2 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua (PVA)

Puesto que una función principal de un envasado de alimentos es evitar o al menos disminuir la transferencia de humedad entre el producto y la atmósfera circundante, o entre dos componentes de un producto alimenticio, la PVA debe ser tan baja como sea posible (Gontard, 1992). En la tabla I se muestran los resultados obtenidos en películas elaboradas a base de almidón y glicerol por el método de extrusión y adicionadas con MMT. Se aprecia una disminución de la PVA a una concentración del 10% de MMT, para la muestra con 0 y 5 % se obtuvieron resultados similares. Un comportamiento similar fue reportado por Park (2003), quienes en su trabajo reportaron una disminución en la PVA con la incorporación de la nanoarcilla: determinando que dicho comportamiento es debido al paso tortuoso disponible para la difusión de las moléculas de vapor de agua, debido a la distribución de las capas de nanoarcillas impermeables. Existen otros factores no menos importantes que afectan el aumento o disminución de la PVA de las películas, como son el grado de cristalinidad del polímero, la presencia de un plastificante durante su elaboración, el tamaño y forma de la molécula, el espesor y presencia de poros, grietas o fracturas en la película.

### 3.3 Determinación del porcentaje de solubilidad

La solubilidad en agua de las películas es una característica muy importante, está determinada por el contenido de grupos hidroxilo libres en la molécula. El porcentaje de solubilidad de las películas estuvo dentro del intervalo de 25.0-34.5% (Figura 1). La adición de MMT como material de refuerzo provocó una disminución de la solubilidad, esto debido a la interacción con la matriz polimérica que disminuye los grupos OH disponibles, haciendo más rígidas las películas, evitando el libre flujo de moléculas de agua. El porcentaje de solubilidad fue menor en la película reforzada con la nanoarcilla modificada con ácido cítrico y ácido sulfúrico.

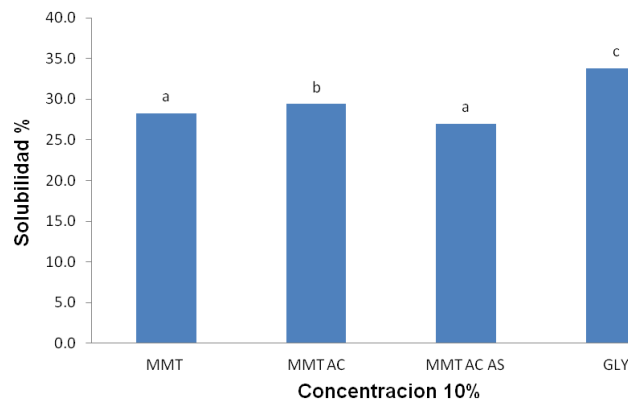


Figura 1.- Solubilidad de películas de almidón de papa adicionadas con 10% de MMT.

### 3.4 Isotermas de sorción

Las isotermas de sorción de las películas son el resultado de la interacción entre el agua y los constituyentes sólidos de la matriz del alimento. En la figura 2 se observan los datos del contenido de humedad en el equilibrio, en función de la actividad de agua ( $a_w$ ), en películas del almidón nativo. Las películas adicionadas con MMT sin modificar y modificada tuvieron una menor absorción de humedad en comparación con la película a base de almidón y glicerol, ya que éstas presentaron mayor humedad, debido a la interacción de los puentes de hidrogeno en la monocapa, por lo que tiene un mayor transporte de vapor de agua, que podemos corroborar con el % de solubilidad de las películas.

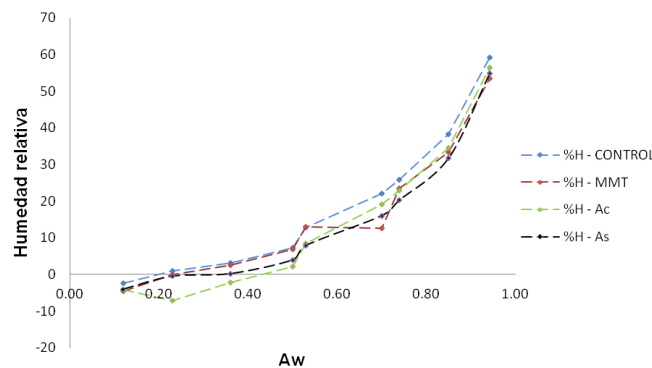


Figura 2.- Isotermas de sorción de películas de almidón de papa con 10% de MMT.

## CONCLUSIONES:

La adición de nanopartículas reforzó la estructura de la matriz polimérica de las películas elaboradas a partir de almidón de papa nativo, lo que se observa en el aumento de la TF. La modificación así como la concentración de la MMT propicio la disminución de la PVA, de igual manera para el %E; hay una disminución en los grupos OH disponibles dentro de la matriz polimérica por efecto de la adición de MMT modificada, lo cual se ve reflejado en una disminución de la solubilidad y la absorción de agua de las películas.

## BIBLIOGRAFÍA

- ASTM, E.-9.-8. (1989). Standart methods of test for water vapor transmission of materials in sheet form.
- García María A., Pinotti. A., Martino M. N., Zaritzky E. Noemí. (2004). Characterization of Composite Hydrocolloid Films. *Carbohydrate Polymers*, 56(3):339-345.
- Gianellis, P. (1996). Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced Materials*, 8, 29-35.
- Gontard, N. G. (1992). Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food science.*, 190-195.
- Guerra-Della, D. B. (2008). Effect of reaction time on the acetylation of plantain starch. *Mexican Journal of chemical engineering*, 7; 283-291.

- Huang, M. Y. (2006). High mechanical performance MMT-urea and formamide-plasticized thermoplastic corn starch biodegradable nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 63, 693-399.
- Kamperapappum, P. A.-o. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composites film. *Carbohydrate Polymers*. 67, 155-163.
- Labuza, B. y. L.N Bell (2000). Practical aspects of isotherm measurement and use: moisture absorption EE.UU: AACC Egan Press, Egan.
- Mondragon M., M. J.-G. (2008). Nanocomposites from plasticized high-amilopectin, normal and high amilose maize starches. *Polymer Engineering and Science* 48. , 1262-1267.
- Park H. M., L. W. (2003). Environmentally friendly polymer hybrids. Part I. Mechanical, thermal and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of Material Science*, 38: 909-915.
- Sanguansri, P. A. (2006). Nanoscale materials development: a food industry perspective. *Trends in Food Science & Technology*. 17, 547-556.