



"CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014"

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635



EFFECTO DEL ORDEN DE AGREGACION DE LOS COMPONENTES EN PELICULAS DE ALMIDON DE MAIZ Y MONTMORILLONITA

Claudia Andrea Romero Bastida, Luis Arturo Bello Pérez, Gonzalo Velázquez de la Cruz

cbastida@ipn.mx

CiCATA, Qro.

RESUMEN

Se analizaron las propiedades mecánicas y de barrera de películas de almidón con diferente contenido de amilosa y de montmorillonita, fijando la concentración de glicerol. Se utilizaron dos procesos de elaboración donde se modificó el orden de adición de los componentes, en el proceso 1 el almidón se mezcla primero con el glicerol y después con la montmorillonita y en el proceso 2 el almidón se mezcla primero con la montmorillonita y después con glicerol. Los resultados indican que hay un efecto competitivo entre el almidón, la montmorillonita y el glicerol, lo que repercute en las propiedades de la película formada. Se encontraron valores superiores en las propiedades mecánicas y menores en las propiedades de barrera de las películas elaboradas mediante el proceso 2.

Palabras clave: películas de almidón, montmorillonita, orden de adición

ABSTRACT

Mechanical and barrier properties were analyzed in films elaborated from starch with different amylose content and montmorillonite at fixed glycerol concentration. Two elaboration processes were used modifying the order in which the components were added. Results indicate that there is a competitive effect



"CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014"

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

between starch, montmorillonite and glycerol resulting in changes in the film properties. Higher values in mechanical properties and lower value in barrier properties were found for films elaborated using process 2.

INTRODUCCION

Considerando a su versatilidad, los materiales plásticos han sido utilizados ampliamente para conservar diversos productos alimenticios. Sin embargo este uso desmedido ha ocasionado problemas ambientales debido a su escasa o lenta degradación. Es por eso que en los últimos años se han realizado investigaciones para encontrar materiales alternativos que sean biodegradables y que cumplan con su función protectora.

Las películas elaboradas a partir de estos materiales alternativos, además de poseer buenas propiedades mecánicas y de barrera, pueden proveer protección al alimento por sus propiedades antioxidantes, antimicrobianas y antifúngicas. Entre estos materiales se encuentra el almidón, un compuesto abundante, económico y termoplástico que tiene la capacidad de formar películas. Sin embargo, las películas de almidón son sensibles particularmente a elevados valores de la humedad relativa del ambiente. Por lo anterior, es necesario que el almidón se asocie con un material de refuerzo de bajo costo y preferentemente de origen natural, como las nanoarcillas.

Las películas biodegradables se obtienen con diversas técnicas y el método de vertido en placa ha sido empleado comúnmente en la etapa de investigación y desarrollo (Kampeerapappun et al. 2007). Las propiedades de las películas son determinadas en gran medida por la composición de la solución formadora. Sin embargo Padley & Singh (2005) encontraron que además de lo anterior, la secuencia de mezclado puede también afectar las propiedades de las películas obtenidas.



"CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014"

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

En un estudio anterior al presente trabajo se evaluaron las propiedades reológicas de las soluciones formadoras de las películas mediante los dos procesos, observándose interacciones entre el almidón, la montmorillonita y el glicerol. En este trabajo se evaluó el efecto del orden de agregación de los componentes sobre las propiedades mecánicas y de barrera de las películas elaboradas con almidón, montmorillonita y glicerol.

MATERIALES Y METODOS

Materiales

Para la elaboración de la solución formadora de película se empleó almidón de maíz con diferente contenido de amilosa (Hylon VII con 70%, Hylon V con 50% y normal con 30%, marca National Starch); glicerol anhidro (Sigma-Aldrich, G7757) y montmorillonita de sodio (Sigma-Aldrich, 682659)

Preparación de las muestras

Las soluciones formadoras de película se prepararon mediante la técnica de vertido en placa con dos procesos que se diferencian en el orden de agregación de los componentes: Proceso 1: la solución se preparó utilizando 4 g almidón de maíz con diferentes porcentajes de amilosa, se mezclaron con glicerol al 30%, se gelatinizó en una olla de presión (marca Presto) a 121 °C por 20 min para los almidones altos en amilosa (Hylon V y VII) y en una parrilla termoagitadora (marca Termolyne) para el almidón normal a 90 °C. A continuación se agregó la montmorillonita previamente sometida a un proceso de sonicación por una hora. Se continuó la agitación por 10 minutos a 80 °C antes de vaciar las soluciones en moldes de acrílico de 20 por 20 cm para secarse en una estufa (modelo *IBTF-050*) a 65 °C por 6 h. Después del secado, las películas fueron retiradas del molde, colocadas en bolsas de plástico y almacenadas a temperatura ambiente en un desecador sobre sílica gel, para su posterior análisis.



"CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014"

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

En el proceso 2, se gelatinizó el almidón sin glicerol. A continuación se agregó la montmorillonita sometida al proceso de sonicación y por último se agregó el glicerol.

Permeabilidad al vapor de agua

Para medir la permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas se siguió el método ASTM E96-00 (ASTM, 2000). En una celda de acrílico de 55 mm de altura y 65 mm de diámetro se colocó una solución salina sobresaturada de 75 % HR (NaBr) y sobre la boca del frasco se colocó la película a caracterizar dejando un espacio vacío de 10 mm entre la película y la superficie de la solución salina. La celda se selló con su respectiva tapa en la cual existe un área de transferencia de la película de 0.00384 m^2 . La celda con la película se colocó en una cámara de permeabilidad con control de temperatura a 30°C que contenía sílica gel. Se cuantificó la pérdida de peso de la celda con la película cada 30 min durante un periodo de 6 h utilizando una balanza analítica conectada a una computadora provista con el software necesario para la adquisición de datos.

Propiedades mecánicas

Se evaluaron las propiedades de tensión a la fractura y porcentaje de elongación. Las muestras se cortaron en rectángulos de 100 mm de longitud y 25 mm de ancho con un cortador de precisión de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM D882-02 (ASTM, 2002) y acondicionadas a 57% HR por un tiempo mínimo de 72 h. Se determinó el espesor de cada muestra en 10 puntos en las zonas de la periferia y centro de la película. Se empleó un analizador de textura TA-XT (TA Plus, Lloyd Instruments) equipado con unas pinzas mecánicas con una separación inicial de 60 mm y operando a una velocidad de desplazamiento de 1 mm/s. Se obtuvo el promedio y la desviación estándar de al menos 15 réplicas.



"CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014"

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635



RESULTADOS

Se obtuvieron los resultados de las propiedades mecánicas de las películas de almidón de maíz con diferente contenido de amilosa, con tres niveles de montmorillonita, fijando la cantidad de glicerol a 30% y utilizando los dos procesos. En la Figura 1 se muestran los valores obtenidos para la tensión a la fractura de las películas elaboradas con el proceso 1. Se observa que al aumentar el contenido de amilosa aumenta la resistencia de las películas, es decir, valores de tensión mayor. Esto se debe a que la amilosa es la responsable de formar la matriz estructural de la película y al aumentar su concentración en la película la resistencia mecánica aumenta. Sin embargo al incluir el 15% de montmorillonita en las películas con 70% de amilosa, causa una disminución en la tensión, esto podría deberse a un efecto de saturación en la matriz polimérica. En el proceso 1 el almidón y el glicerol pudieran haber tenido una fuerte interacción y al agregar posteriormente la montmorillonita no se permitió la interacción con el almidón occasionando que al aumentar la cantidad de montmorillonita la tensión disminuyera.

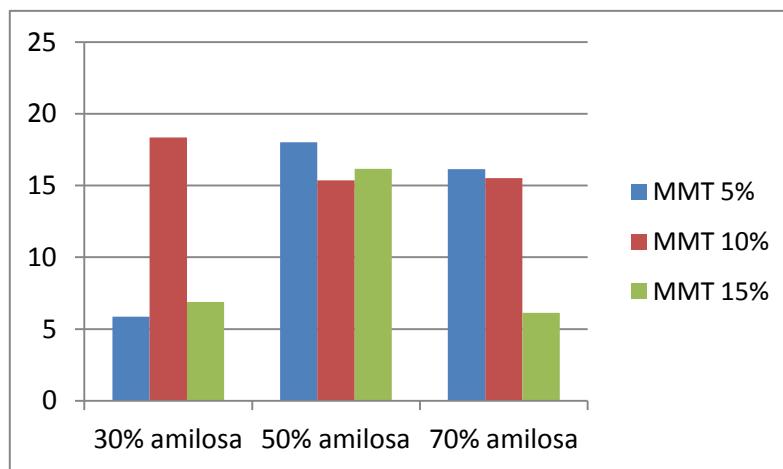


Figura 1. Tensión a la fractura de películas de almidón con diferente contenido de amilosa y montmorillonita obtenidas con el proceso 1



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014”

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635



En la Figura 2 se pueden observar los valores obtenidos para la tensión a la fractura de las películas elaboradas con el proceso 2. A medida que aumentó el contenido de montmorillonita en las películas, incrementó la tensión a la fractura.

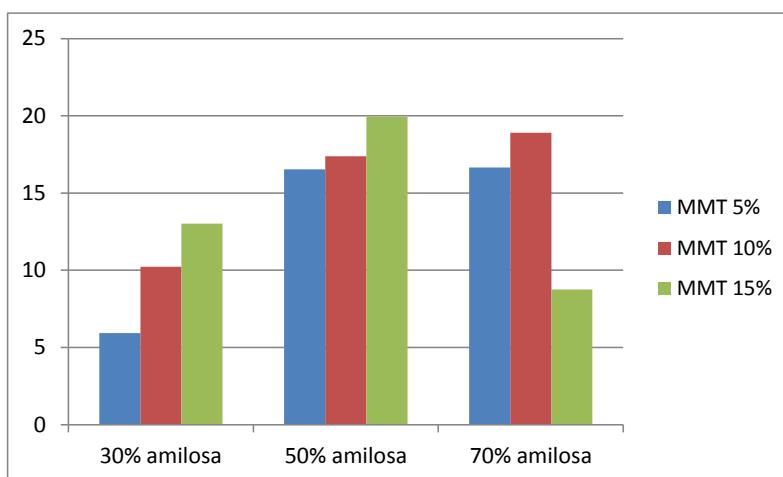


Figura 2. Tensión a la fractura de películas de almidón con diferente contenido de amilosa y montmorillonita obtenidas con el proceso 2

Este incremento puede atribuirse a que el almidón interactúa primero con la montmorillonita y permite un reforzamiento, además de una buena dispersión de la arcilla en la matriz de almidón, lo cual podría ser indicativo de una estructura intercalada. Este comportamiento es similar al encontrado por Chung et al. (2010) para películas de almidón normal. Las capas de silicato actúan como un reforzamiento mecánico del almidón reduciendo la flexibilidad del polímero (Cyras et al., 2008).

Comparando los valores obtenidos de los dos procesos puede observarse un mayor orden en las películas elaboradas con el proceso 2 además de encontrar valores ligeramente mayores que en el proceso 1. Esto indica que hay diferencia entre la interacción entre el almidón y la montmorillonita (proceso 2) o la interacción del almidón con el glicerol (proceso 1).



"CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014"

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

Los resultados son similares a los encontrados por otros investigadores cuando evaluaron diferentes contenidos de montmorillonita en películas de almidones nativos de diferentes fuentes. Kampeerapappun et al. (2007) trabajaron con almidón de cassava y encontraron valores de tensión a la fractura de 10 MPa para una concentración de 5% MMT y de 17MPa a 15%.

En la Figura 3 se muestran los valores obtenidos para el porcentaje de elongación de películas elaboradas con el proceso 1. Al evaluar el contenido de amilosa y montmorillonita en el porcentaje de elongación se observa un comportamiento contrario al de la tensión, es decir, cuando la tensión es mayor la película resiste más pero es menos elástica. En esta gráfica se observa que el incluir 10 o 15% de montmorillonita ocasiona una disminución de esta propiedad, salvo en la película con 70% de amilosa con 15%.

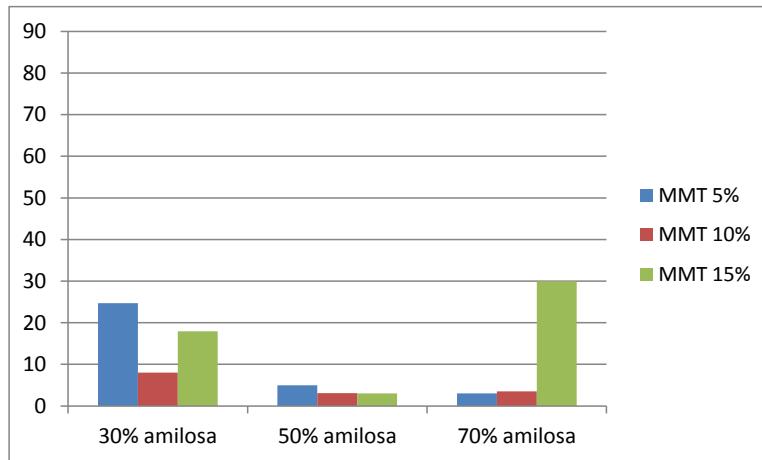


Figura 3. Porcentaje de elongación de películas de almidón con diferente contenido de amilosa y montmorillonita obtenidas con el proceso 1.

Este comportamiento también ha sido observado por otros investigadores (Mondragón et al., 2008) en películas de almidón alto, normal y ceroso. Se



"CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014"

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

observa un comportamiento similar en los nanocompósitos. Esto puede deberse a que las interacciones polímero arcilla previenen el deslizamiento de las cadenas del polímero entre ellas y por eso disminuye la elongación (Lee, 2005; Tang, 2008).

Un comportamiento similar fue encontrado por Huang et al. (2004) en películas de almidón de maíz nativo con 30% glicerol, en el cual encontraron una elongación de 17% cuando utilizaron 15% MMT. Sin embargo este valor es menor al encontrado con películas elaboradas con el proceso 2 de 24.14%. Los valores encontrados en este estudio son superiores a los encontrados por Kampeerapuppun et al. (2007) quienes utilizaron almidón nativo de cassava con glicerol y encontraron valores de elongación de 4, 3 y 1.5 % para contenidos de 5, 10, y 15 % de MMT, respectivamente.

En el proceso 2, al aumentar el contenido de montmorillonita, en las películas de almidón nativo (30% amilosa), el porcentaje de elongación disminuyó. Sin embargo, con el almidón con 50% de amilosa aumentó ligeramente (Figura 4).

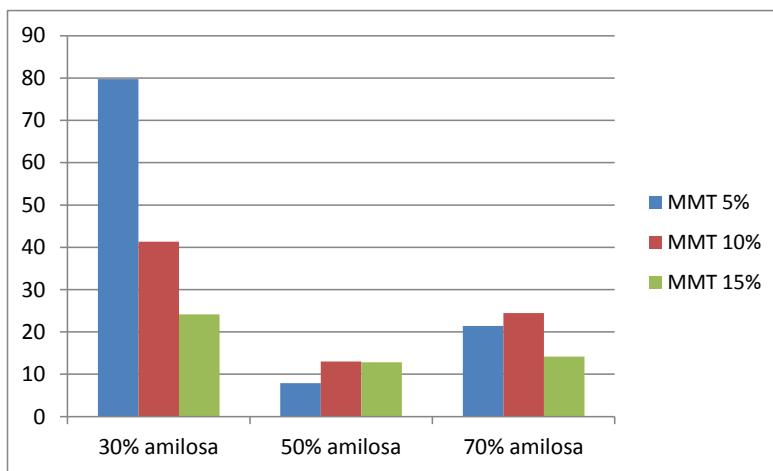


Figura 4. Porcentaje de elongación de películas de almidón con diferente contenido de amilosa y montmorillonita obtenidas con el proceso 2.



"CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014"

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

En la Figura 5 se muestra el comportamiento de la permeabilidad al vapor de agua de las películas estudiadas. Se observa que al incorporar 15% de montmorillonita en las películas este valor aumentó, salvo en las películas con 70% de amilosa.

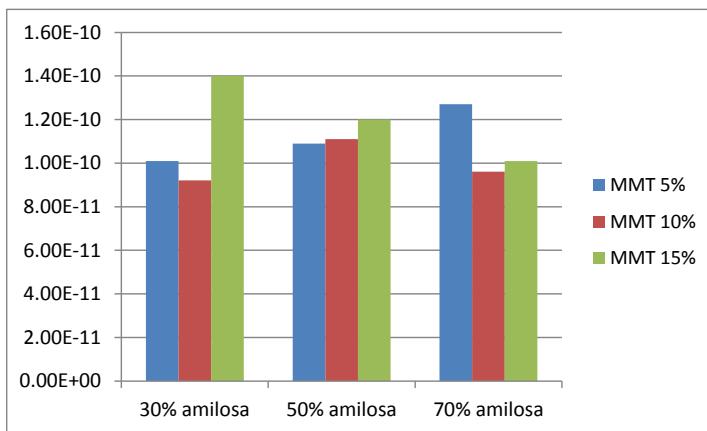


Figura 5. Permeabilidad al vapor de agua de películas de almidón con diferente contenido de amilosa y montmorillonita obtenidas con el proceso 1.

Lo anterior puede indicar que la montmorillonita no está homogéneamente distribuida en la matriz del polímero y que existe una fuerte interacción del almidón con el glicerol de tal forma que no permite la interacción con la montmorillonita.

En la Figura 6 se muestra la permeabilidad al vapor de agua de películas elaboradas con el proceso 2. Puede observarse que este valor disminuyó en las películas de amilosa con 30% y 70% con 15% de montmorillonita.

En este caso el almidón interactúa con la montmorillonita por lo cual las moléculas de vapor de agua encuentran un camino más tortuoso al atravesar la película por lo que la permeabilidad disminuye.



"CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014"
Multidisciplinario
10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México
ISBN: 978-607-95635

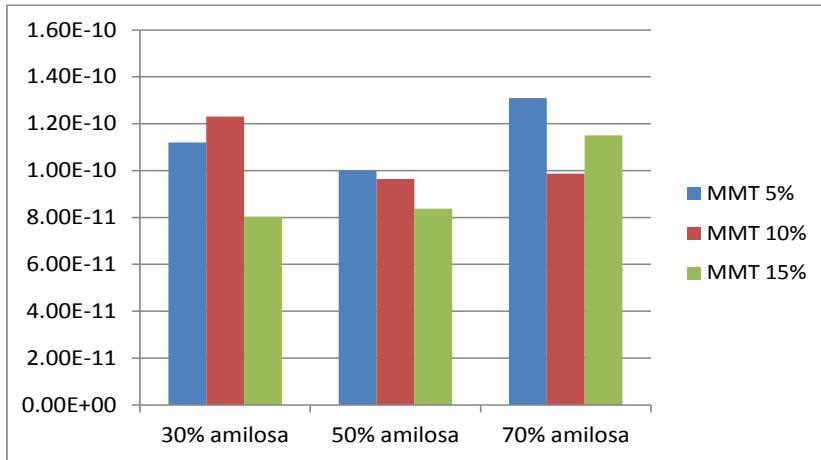


Figura 6. Permeabilidad al vapor de agua de películas de almidón con diferente contenido de amilosa y montmorillonita obtenidas con el proceso 2.

Ning et al. (2009) trabajaron con almidón de maíz nativo con diferentes contenidos de montmorillonita y glicerol encontrando valores de 3.2×10^{-10} para 5% MMT. Este valor es superior al encontrado en este trabajo para almidón nativo con la misma concentración de MMT (1.2×10^{-10}).

CONCLUSIONES

En este trabajo se encontró que el orden de agregación de los componentes de la película tiene un efecto importante sobre las propiedades funcionales de la película. Existe un efecto competitivo entre el almidón la montmorillonita y el glicerol, que provoca que en el proceso 2, al interactuar primero el almidón y la montmorillonita de como resultado un aumento en la tensión a la fractura y una disminución en la permeabilidad.

BIBLIOGRAFIA



"CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2014"

Multidisciplinario

10 y 11 de abril de 2014, Cortazar, Guanajuato, México

ISBN: 978-607-95635

Chung, Y. Ansari, S. Esteves, L. Hayrapetyan, S. Giannelis, E. Lai, H. 2010.

Carbohydrate polymers. 79, 391-396.

Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M., Vázquez, A. 2008. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonita nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 73, 55-63.

Huang, M. Gao, J. Y Ma, X. 2004. Studies on the properties of montmorillonita-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*. 45, 7017-7023.

Kampeerapappun, P., Aht-ong, D., Pentrakoon, D. y Srikulkit, K. 2007. Preparation of cassava starch/montmorillonita composite film. *Carbohydrate Polymers* 67, 155-163.

Lee, J. H., Jung, D., Hong, C.E., Rhee, K. Y., and Advani, S. G. 2005. Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with aPP-g MA compatibilizer. Composites Science and Technology. 65: 1996-2002.

Ning, W., Xingxiang, Z., Na, H., Shihe, B. 2009. Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonita nanocomposites. *Carbohydrate Polymers* 76, 68,73.

Padley, J. K., Singh, R. P. 2005. Green, Nanocomposites from Renewable Resources: Effet of plasticizer on the Structure and material Properties of Clay-filled Starch. *Starch/Starke* 57,8-15.