

# PELÍCULAS COMPUESTAS A BASE DE ALMIDÓN Y QUITOSANO: FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

María Julieta Bof<sup>1</sup>, Yanina Zambón<sup>1</sup>, María Alejandra García<sup>2</sup>, Delia Locaso<sup>1</sup>

## 1. RESUMEN

Las tendencias hacia el uso y consumo de productos ecológicos obtenidos a partir de materiales renovables, impulsan la búsqueda de nuevas tecnologías junto con el desarrollo de nuevos productos. Los trabajos de investigación dentro de este campo, están orientados a la formulación, diseño y caracterización de películas y recubrimientos que puedan reemplazar a los polímeros sintéticos tradicionales. El objetivo de este trabajo fue desarrollar películas compuestas a partir de almidón y quitosano, estudiando el efecto de la formulación en sus propiedades mecánicas, ópticas, de barrera al vapor de agua y solubilidad. Se prepararon suspensiones filmogénicas a partir de almidón al 4% (A) gelatinizado térmicamente, una solución comercial de quitosano (Q) y sus mezclas (75:25; 50:50 y 25:75 A:Q). Se incorporó glicerol (25% p/p de sólidos) como plastificante en todas las formulaciones. Las películas se obtuvieron por moldeo y secado de las suspensiones filmogénicas a 50 °C. Las propiedades mecánicas se determinaron mediante análisis dinámico mecánico (DMA) a través de ensayos de esfuerzo utilizando una celda de tensión. Las propiedades ópticas se evaluaron registrando el espectro de las películas obtenidas (200-800nm), determinando su capacidad de barrera al UV, opacidad y transparencia. Asimismo, se evaluó el color superficial de las películas utilizando un colorímetro (Minolta CR300 Series). La solubilidad en agua a 25 °C se cuantificó gravimétricamente. La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se determinó

---

CONTACTO: María Julieta Bof [bofj@fcal.uner.edu.ar](mailto:bofj@fcal.uner.edu.ar)

1. Facultad de Ciencias de la Alimentación, Universidad Nacional de Entre Ríos, Concordia, Entre Ríos, Argentina.

2. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA), CONICET La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

mediante el método ASTM E96 modificado, utilizando celdas de permeación y un gradiente de 2000 Pa.

El comportamiento mecánico de las películas de almidón, si bien se incluyó glicerol en la formulación, correspondió a un material rígido, mientras que el de las películas de quitosano se asoció a materiales flexibles y tenaces. El módulo elástico fue de 12.35 MPa para las películas de A y 3.38 MPa para las de Q obteniéndose valores más bajos para los materiales compuestos. Se observó que la deformación máxima (%) aumentó con el contenido de Q en la formulación. Las películas de Q presentaron valores más altos ( $4.14 \times 10^{-10}$  g/m s Pa) de WVP que las de A ( $1.71 \times 10^{-10}$  g/m s Pa), obteniéndose para los materiales compuestos valores intermedios. Los resultados encontrados en propiedades mecánicas y de barrera podrían atribuirse al bajo peso molecular del quitosano empleado que permite el desarrollo de una matriz laxa y fácilmente deformable. La solubilidad en agua aumentó significativamente con el contenido de Q en la formulación, variando desde 12 % para las películas de almidón de maíz hasta 97 % para películas de quitosano; el mismo comportamiento presentó el contenido de humedad del material.

El agregado de quitosano a la formulación aumentó los valores del parámetro de cromaticidad  $b^*$ . Los materiales desarrollados bloquearon la transmisión de luz UV en el rango de 200 a 300 nm; siendo este efecto más pronunciado al aumentar el contenido de quitosano en la formulación. Estos resultados indicarían que las películas formuladas con mezclas de ambos polímeros podrían utilizarse en el envasado de productos susceptibles a la oxidación lipídica.

## 2. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una tendencia mundial hacia el uso de envases biodegradables y amigables con el medio ambiente, debido tanto a la creciente preocupación por la escasez del petróleo como a la concientización por el cuidado del medioambiente. En los últimos años, han aumentado las investigaciones relacionadas al desarrollo de biomateriales y su aplicación en diversas áreas, principalmente en la alimenticia y farmacéutica. Dado que estos trabajos de investigación están orientados a la búsqueda de nuevos materiales que puedan aplicarse en reemplazo de algunos de los polímeros sintéticos tradicionales, es necesario realizar la caracterización de los mismos y determinar sus propiedades ópticas, mecánicas y de barrera.

Por un lado, el almidón de maíz es un polímero ampliamente disponible y económicamente viable (Lourdin, 1995), que tiene muy buena capacidad de formar películas las cuales presentan baja permeabilidad al oxígeno y capacidad de termosellado (Liu, 2005; Dole, 2004; Campos, 2011). Como contrapartida, las películas de almidón no son buena barrera al vapor de agua, debido a su carácter hidrofílico.

Por otra parte, el quitosano es un polímero obtenido por desacetilación de la quitina mediante hidrólisis alcalina. Este biopolímero posee capacidad filmogénica con la ventaja adicional de presentar propiedades antimicrobianas (Tsai y col., 2002; Liu y col. 2004). Además, las películas de quitosano tienen permeabilidad selectiva a los gases, tal como CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, y buenas propiedades mecánicas.

El objetivo del trabajo fue desarrollar películas compuestas a partir de almidón y quitosano, estudiando el efecto de la formulación en sus propiedades mecánicas, ópticas, de barrera al vapor de agua y solubilidad.

### **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **MATERIALES**

Se trabajó con almidón de maíz (Glutal, Argentina); como fuente de quitosano, se empleó una solución comercial al 2.5 % (Raisan, Argentina) con un PM de 270 kDa. Como agente plastificante se utilizó glicerol (Anedra, Argentina).

#### **PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES FORMADORAS DE PELÍCULA**

Se prepararon suspensiones de almidón al 4 % (A) las que se gelatinizaron térmicamente durante 20 min a 85 °C. A la suspensión de almidón gelatinizado, se incorporó la solución comercial de quitosano en las distintas proporciones para obtener las mezclas (75:25; 50:50 y 25:75 A:Q). Como controles se utilizaron las formulaciones de un solo componente, es decir, 100%A y 0%A. En todas las formulaciones, se incorporó glicerol al 25 % p/p de sólidos. Para asegurar la homogeneidad de las mismas, se utilizó un dispersor de alta velocidad (Ultraturrax) durante 1,5 min a 24000 rpm. Posteriormente, las mezclas se trataron con una bomba de vacío durante 15 min para asegurar la eliminación de burbujas de aire que podrían afectar las propiedades de las películas obtenidas.

Las películas se obtuvieron por moldeo en placas de Petri y posterior secado de las suspensiones filmogénicas (SF) a 50 °C en estufa hasta peso constante.

## CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Se determinó el contenido de humedad de las películas por secado en estufa a 105 °C hasta peso constante y luego calculando la pérdida de peso de las mismas; las determinaciones se realizaron por duplicado. El espesor de las películas se determinó empleando un medidor de espesores para sustancias no ferrosas Check Line DCN-900 (New York, USA).

## PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas se determinaron mediante análisis dinámico mecánico (DMA) a través de ensayos de esfuerzo utilizando una celda de tensión, en un equipo Q800 (TA Instruments, New Castle, EEUU) con un sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido. Las muestras se cortaron en probetas rectangulares de 30 mm de largo y 6 mm de ancho.

Los datos de esfuerzo (MPa) en función de la deformación (%) se modelaron de acuerdo a la ecuación propuesta por Chillo y col. (2008):

$$\sigma_T = E_C \times \varepsilon_T \times e^{(-\varepsilon_T \times K)}$$

Donde,  $\sigma_T$  es el esfuerzo verdadero (MPa);  $\varepsilon_T$  es la deformación verdadera (%);  $E_C$  es el módulo de elasticidad o módulo de Young (MPa) y  $K$  es una constante, conocida como parámetro de ajuste. Los resultados informados corresponden al promedio de al menos 5 muestras.

## PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas se evaluaron registrando el espectro en la región del UV-visible de las películas (200-800nm) en un espectrofotómetro U-1900 (HITACHI, Japón). Para ello se colocaron las muestras, previamente cortadas en rectángulos de 3cm × 1cm, dentro de celdas de cuarzo. Se determinó capacidad de barrera al UV como el área bajo la curva en el rango de 200 a 400nm, la opacidad como el área bajo la curva en el rango del visible (400-800nm), ambas expresadas en AU'nm. También se estimó la transparencia de las películas como el cociente entre la absorbancia del material a 600nm y el espesor del mismo. Los resultados informados corresponden al promedio de al menos 3 muestras.

## **COLOR**

Se evaluó el color superficial de las películas utilizando un colorímetro (Minolta CR300 Series, Japón), calibrado con un estándar ( $Y = 93.2$ ,  $x = 0.3133$ ,  $y = 0.3192$ ). Se empleó la escala de color CIELab, y se midieron los parámetros de luminosidad (L) y de cromaticidad  $a^*$  (rojo-verde) y  $b^*$  (amarillo-azul). Las mediciones se realizaron colocando las muestras sobre el estándar, y se realizaron al menos 5 determinaciones en cada una de las muestras.

## **SOLUBILIDAD EN AGUA**

La solubilidad en agua a 25 °C se cuantificó gravimétricamente. Para ello, las muestras se cortaron en cuadrados de 2cm × 2 cm, se colocaron en 80 ml de agua destilada y se mantuvieron bajo agitación constante a 200 rpm durante una hora. Luego se recuperaron las porciones que se mantuvieron intactas y se secaron en estufa a 105 °C. Los resultados informados corresponden al promedio de al menos 3 muestras.

## **PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA**

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se determinó mediante el método ASTM E96 modificado, utilizando celdas de permeación y manteniendo un gradiente constante de presión de vapor de 2000 Pa a través de las muestras. Se registró la ganancia en peso de las celdas a través del tiempo en una balanza analítica. Los datos se regresionaron linealmente y de la pendiente se calculó la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) en ( $\text{g s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) teniendo en cuenta el área expuesta. Luego se calculó la permeabilidad al vapor de agua (WVP) en ( $\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) multiplicando la WVTR por el espesor de la película y dividiéndolo por la fuerza impulsora. Las determinaciones se realizaron al menos por duplicado.

## **ANÁLISIS ESTADÍSTICO**

Todas las determinaciones se realizaron por duplicado. Los datos se analizaron estadísticamente con el software Statgraphics 5.1. Las comparaciones entre los valores medios de las propiedades de las películas, se realizaron mediante el test de Fisher, con un nivel de significancia  $\alpha$  de 0,05.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### PROPIEDADES MECÁNICAS

La Figura 1 muestra las curvas de esfuerzo vs deformación de las películas obtenidas. El comportamiento mecánico de las películas de almidón correspondió a un material rígido, mientras que el de las películas obtenidas a partir de solución de quitosano, se asoció a materiales flexibles y tenaces. En el caso de las películas compuestas se observó que presentaron menores valores de esfuerzo y mayores deformaciones que las de almidón. Todas las formulaciones se ajustaron satisfactoriamente al modelo matemático propuesto ( $r^2 \geq 0.99$ ).

Se encontró que la deformación máxima aumentó con el contenido de quitosano en la formulación, lo cual indica que los materiales fueron más flexibles. El módulo elástico fue 12,35 MPa para las películas de almidón y 3,38 MPa para las de quitosano, obteniéndose valores más bajos para los materiales compuestos, tal como se puede observar en la Tabla 1.

Estos resultados podrían explicarse teniendo en cuenta que el quitosano empleado tiene un bajo peso molecular, y esta característica del polímero hace que las películas obtenidas presenten una estructura laxa, menos compacta y fácilmente deformable. En concordancia Liu y col. (2012) estudiaron el efecto del peso molecular del quitosano en las características mecánicas de las películas y encontraron que el quitosano de alto peso molecular forma películas que presentan una estructura más firme y mejores propiedades mecánicas (mayor esfuerzo de corte) que el de bajo peso molecular.

### PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

Las películas de quitosano presentaron valores más altos ( $4,14 \times 10^{-10}$  g/m s Pa) de WVP que las de almidón ( $1,71 \times 10^{-10}$  g/m s Pa), obteniéndose para los materiales compuestos valores intermedios (Tabla 2). Las interacciones entre ambos polímeros en los materiales compuestos disminuyeron la difusión de las moléculas de agua a través de las películas, lo cual redujo los valores de permeabilidad. El transporte de agua en películas de almidón y quitosano es un fenómeno complejo debido a la fuerte interacción entre las moléculas de agua absorbidas con la estructura polimérica de la matriz de la película. Los autores Feng y col. (2011) encontraron que las películas de almidón presentan menor permeabilidad al vapor de agua al poseer una estructura más compacta y densa, que las películas de quitosano, debido a la

presencia de interacciones inter e intramoleculares más fuertes en la matriz del almidón. La incorporación de quitosano, que contiene grupos hidrofílicos ( $\text{NH}_2$ ), debilita las interacciones entre los polímeros de las películas.

García y col. (2006) encontraron que la mezcla de almidón con quitosano disminuía la permeabilidad de las películas compuestas, respecto a las películas formuladas sólo a partir de almidón y atribuyeron estos resultados al efecto sinérgico de ambos polímeros. Los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que la capacidad de interacción de ambos polímeros está limitada por sus características intrínsecas, y en el caso del quitosano utilizado por su peso molecular. Además, tanto los resultados de propiedades mecánicas como de barrera al vapor de agua indicarían en el caso de las formulaciones compuestas el desarrollo de una matriz laxa.

### **PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y ÓPTICAS**

Las propiedades fisicoquímicas de las películas formuladas se presentan en la Tabla 2. La humedad aumentó con el contenido de quitosano de la formulación. Las películas obtenidas resultaron transparentes, siendo las formuladas con almidón incoloras y las de quitosano con leve tonalidad amarillenta. Estas diferencias se vieron reflejadas en los parámetros de color ya que los valores del parámetro de cromaticidad  $b^*$  y las diferencias de color ( $\Delta E$ ) aumentaron con el agregado de quitosano a la formulación, (Figura 2). Los materiales desarrollados bloquearon la transmisión de luz UV en el rango de 200 a 300 nm; siendo este efecto más pronunciado al aumentar el contenido de Q en la formulación ya (Figura 3). La solubilidad en agua a 25 °C aumentó significativamente con el contenido de quitosano en la formulación (Tabla 2), siendo las películas obtenidas sólo a partir de la solución de quitosano, las que tuvieron mayor solubilidad. Este efecto nuevamente indicaría el desarrollo de una matriz laxa y podría atribuirse al bajo peso molecular del quitosano utilizado.

### **5. CONCLUSIONES**

Es posible obtener matrices compuestas a partir de suspensiones gelatinizadas de almidón de maíz y soluciones de quitosano por el método de moldeo y deshidratación. Las películas obtenidas resultan transparentes con leve tonalidad amarillenta la que aumenta con el contenido de quitosano. Además estos materiales compuestos presentan matrices laxas y flexibles pero con mayor permeabilidad al vapor de

agua y solubilidad que las películas de almidón. Los resultados obtenidos indicarían que el bajo peso molecular del quitosano utilizado afectaría significativamente las propiedades de los materiales obtenidos. Finalmente, las películas formuladas con mezclas de ambos polímeros podrían utilizarse en el envasado de productos susceptibles a la oxidación lipídica combinando la capacidad de termosellado de los materiales a base de almidón y la barrera al UV de las matrices de quitosano.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAMPOS, C. A., Gerschenson, L. N., & Flores, S. K. (2011). Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. *Food and Bioprocess Technology*, 4(6), 849–875.
- CHILLO, S., Flores, S., Mastromatteo, M., Conte, A., Gerschenson, L., Del Nobile, M.A. (2008). Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. *Journal of Food Engineering*, 88, 159–168.
- DOLE, P., Joly, C., Espuche, E., Alric, I., & Gontard, N. (2004). Gas transport properties of starch based films. *Carbohydrate Polymers*, 58, 335–343.
- FENG, Q., Hu, F., & Qiu, L. (2011). Microstructure and characteristics of high-amylose corn starch-chitosan film as affected by composition. *Food Science and Technology International*, 19(3), 279-287.
- GARCIA, M. A., Pinotti, A., & Zaritzky, N. E. (2006). Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. *Starch/Staerke*, 58(9), 453-463.
- LIU, H., Du, Y., Wang, X., Sun, L. (2004). Chitosan kills bacteria through cell membrane damage. *Journal of Food Microbiology*, 95, 147–155.
- LIU, Z. (2005). Edible films and coatings from starch. In J. H. Han (Ed.), *Innovations in food packaging* (pp. 318–332). London: Elsevier Academic Press.
- LIU, Z., Ge, X., Lu, Y., Dong, S., Zhao, Y., & Zeng, M. (2012). Effects of chitosan molecular weight and degree of deacetylation on the properties of gelatine-based films. *Food Hydrocolloids*, 26(1), 311-317.
- LOURDIN, D., Della Valle, G., & Colonna, P. (1995). Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, 27(4), 261–270.
- TSAL, G.-J., Su, W.-H., Chen, H.-C., & Pan, C.-L. (2002). Antimicrobial activity of shrimp chitin and chitosan from different treatments and applications of fish preservation. *Fisheries Science*, 68, 170–177.

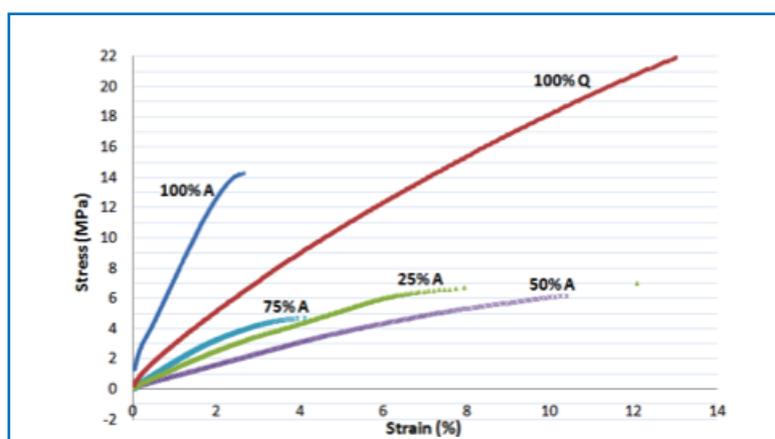
## 7. TABLAS Y FIGURAS

**TABLA 1.** Propiedades mecánicas de las películas de almidón de maíz (A), quitosano (Q) y sus mezclas

Formulación	Módulo elástico $E_c$ (MPa)	Deformación máxima (%)	Esfuerzo máximo (MPa)
100%A	$12.35 \pm 3.62$	$2.05 \pm 0.79$	$11.91 \pm 3.39$
75%A 25%Q	$1.35 \pm 0.69$	$5.82 \pm 1.57$	$4.19 \pm 0.38$
50%A 50%Q	$1.05 \pm 0.33$	$9.04 \pm 1.42$	$5.77 \pm 0.62$
25%A 75%Q	$1.64 \pm 0.15$	$10.70 \pm 1.21$	$8.16 \pm 0.84$
100%Q	$3.38 \pm 1.16$	$12.81 \pm 2.50$	$22.88 \pm 0.81$

**TABLA 2.** Propiedades fisicoquímicas y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas de almidón de maíz (A), quitosano (Q) y sus mezclas

Formulación	Humedad (%)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	WVP $\times 10^{-10}$ ( $\text{g m}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	Solubilidad 25 °C (%)
100%A	$16.01 \pm 0.73^a$	$78.69 \pm 4.85$	$1.715 \pm 0.452^a$	$12.13 \pm 3.02$
75%A 25%Q	$19.29 \pm 1.45^b$	$82.26 \pm 4.43$	$3.404 \pm 0.204^b$	$40.20 \pm 1.35$
50%A 50%Q	$21.81 \pm 0.15^c$	$70.51 \pm 5.51$	$2.200 \pm 0.046^a$	$58.72 \pm 2.97$
25%A 75%Q	$27.45 \pm 1.10^d$	$58.22 \pm 8.42$	$2.217 \pm 0.157^a$	$73.86 \pm 5.71$
100%Q	$31.55 \pm 0.88^e$	$74.37 \pm 15.27$	$4.141 \pm 0.260^c$	$96.61 \pm 4.79$



**FIGURA 1.** Curvas de esfuerzo vs deformación de las películas de almidón de maíz (A), quitosano (Q) y sus mezclas obtenidas mediante ensayos dinámicos mecánicos estáticos

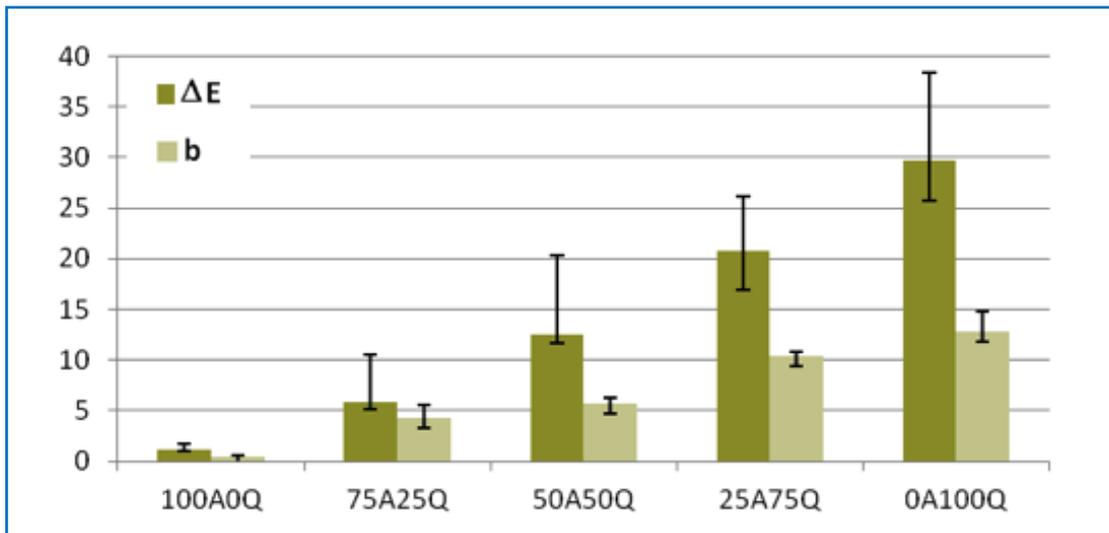


FIGURA 2. Propiedades ópticas de las películas de almidón de maíz (A), quitosano (Q) y sus mezclas

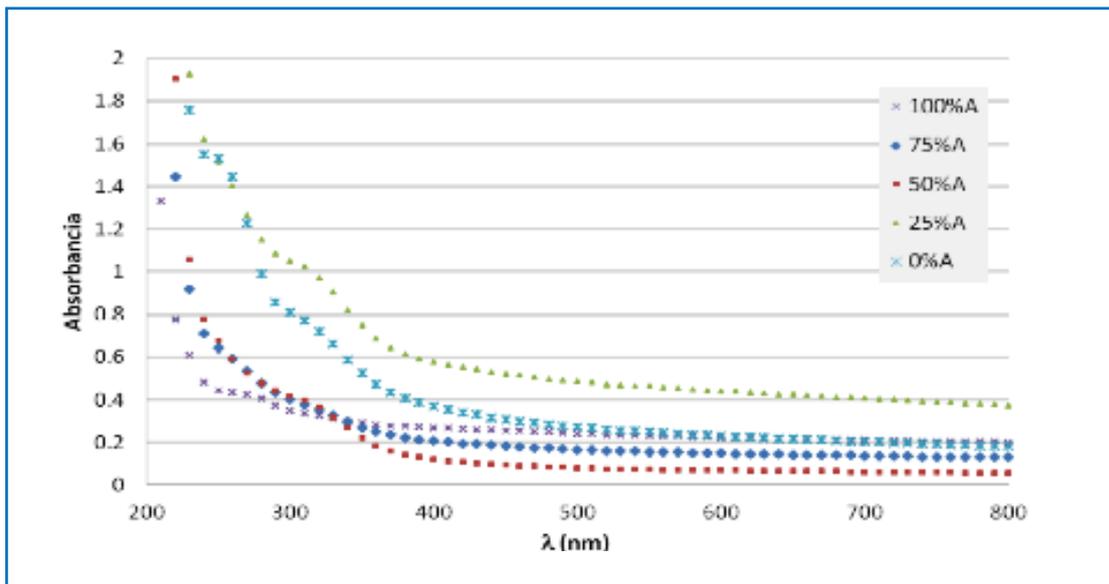


FIGURA 3. Capacidad de barrera a la radiación UV de películas a base de almidón de maíz (A) y quitosano