

# Películas biodegradables a partir de almidón de maíz nativo y acetilado

## Biodegradable films from native and acetylated corn starch

López OV (1), Zaritzky NE (1,2), García MA (1)

(1) CIDCA (Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos), Facultad de Ciencias Exactas UNLP, CONICET, 47 y 116 S/Nº, La Plata (B1900AJJ), Buenos Aires, Argentina.

(2) Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería, UNLP. La Plata. Pcia. de Buenos Aires. Argentina.

ovlopez75@yahoo.com.ar

### RESUMEN

En los últimos años se ha investigado el desarrollo de películas elaboradas con materias primas obtenidas de recursos renovables en reemplazo de derivados del petróleo, debido principalmente a los problemas ambientales que ocasiona el uso de estos polímeros. Los objetivos de este trabajo fueron: desarrollar películas a partir de almidón de maíz nativo, acetilado y una mezcla de ambos; determinar su permeabilidad al vapor de agua (WVP) y sus propiedades mecánicas. Las películas se obtuvieron por moldeo a partir de suspensiones acuosas al 5% p/p de: 100% almidón nativo, 100% almidón acetilado y la mezcla de ambos en iguales proporciones. Además se formularon películas con el agregado de glicerol como plastificante cuya concentración varió de 0-100% p/p. La WVP se determinó según una modificación del método de la ASTM E96. Esta propiedad es crítica en el desarrollo de envases para alimentos ya que una de las principales funciones de los mismos es disminuir la transferencia de humedad entre el alimento y la atmósfera que lo rodea. El agregado de glicerol permitió disminuir la permeabilidad al vapor de agua de las películas, obteniéndose un valor mínimo cuando la concentración del plastificante era de 30% p/p. Mayores concentraciones de glicerol produjeron un incremento significativo de la permeabilidad al vapor de agua de las películas debido al carácter hidrofílico del plastificante. Este comportamiento resultó similar para las películas de almidón nativo, acetilado y la mezcla de ambos. Además se observó que las películas que contenían almidón acetilado presentaron menor permeabilidad al vapor de agua que las de almidón nativo para la mayoría de las concentraciones de glicerol. Las propiedades mecánicas se determinaron en un texturómetro TA.XT2i – Stable Micro Systems (Inglaterra) mediante ensayos de tracción. Las películas sin plastificar presentaron patrones típicos de los materiales quebradizos ya que las fuerzas de tensión registradas resultaron elevadas mientras que los porcentajes de elongación fueron muy bajos. El agregado de hasta 30% de glicerol disminuyó la fuerza de tensión y aumentó el porcentaje de elongación pero esta variación no resultó significativa ( $p < 0.05$ ). A concentraciones mayores de glicerol el perfil mecánico de las películas cambió correspondiendo al de materiales flexibles ya que las fuerzas de tensión disminuyeron y los porcentajes de elongación aumentaron significativamente. El uso de almidón acetilado en las formulaciones permitió obtener matrices más resistentes ya que las fuerzas a la ruptura aumentaron mientras que la elongación disminuyó, para todas las concentraciones de glicerol ensayadas. A partir de la mezcla de almidón de maíz nativo y acetilado se pueden obtener películas biodegradables homogéneas cuyos espesores oscilaron entre 90 y 110  $\mu\text{m}$ . La incorporación de almidón modificado permitió disminuir la permeabilidad al vapor de agua de las películas. El agregado de plastificante fue necesario para mejorar las propiedades mecánicas y contribuyó además a disminuir la permeabilidad del vapor de agua, siendo la concentración óptima de glicerol 30%.

### ABSTRACT

In the last years the development of films based on materials of renewable resources in replacement of petroleum derivatives has been investigated, due mainly to the environmental problems causes by the use of these polymers. The objectives of this work were: to develop films from native and acetylated corn starch as well as the mixture of them; to determine its water vapour permeability (WVP) and its mechanical properties. The films were obtained by casting aqueous suspensions at 5% w/w of: 100% native corn starch, 100% acetylated corn starch and its mixture in equal proportions. Furthermore glycerol was added as plasticizer to gelatinized starch suspensions, which concentration varied between 0

to 100% w/w. WVP was determined according to a modification of the ASTM E96 method. For food packages this property is critical since one of the main functions of them is to minimize the humidity transference between the food and the surrounding atmosphere. The glycerol addition allowed to reduce the films water vapour permeability, obtaining a minimum value when the plasticizer concentration was 30% w/w. Glycerol concentrations higher than 30% w/w produced a significant increase of films water vapour permeability due to the plasticizer hydrophilic character. Native, acetylated and the mixture starch films showed similar behavior. For the most glycerol concentrations, the films which contained acetylated starch presented lower WVP than those formulated with native starch. Mechanical properties were determined in a texturometer TA.XT2i – Stable Micro Systems (England) using a tension grip system A/TG. The films without plasticizer addition presented typical fragile materials patterns since the registered tensile strengths were high whereas the elongations at break resulted very low. Glycerol addition at a concentration of 30% w/w diminished the tensile strength and increased the elongation at break but these variations were not significant ( $p < 0.05$ ). Glycerol concentrations higher than 30% w/w modified the mechanical behavior of films showing the stress-strain curves the typical pattern of high flexible materials since tensile strength values decreased and elongations at break increased significantly. The use of acetylated starch in films formulations allowed to obtain more resistant matrixes since the tensile strengths increased whereas the elongations at break diminished, for all the assays glycerol concentrations. Homogenous and biodegradable films can be obtained from mixture of native and acetylated corn starch in equal proportions which films thickness varied between 90 and 110 $\mu\text{m}$ . The incorporation of modified starch allowed to diminish the films water vapor permeability. The plasticizer addition was necessary to improve the mechanical properties and contributed to reduce the water vapor permeability, being the optimal concentration of glicerol 30% p/p.

**PALABRAS CLAVE:** *películas, almidón de maíz nativo y acetilado, WVP, propiedades mecánicas.*

**KEYWORDS:** *films, native and acetylated corn starch, WVP, mechanical properties.*

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha investigado el desarrollo de películas elaboradas con materias primas obtenidas de recursos renovables en reemplazo de derivados del petróleo, debido principalmente a los problemas ambientales que ocasiona el uso de estos polímeros. El almidón, uno de los polisacáridos más abundante en la naturaleza, es un hidrocoloide con capacidad de formar películas pero su naturaleza hidrofílica restringe seriamente su aplicación (Shogren *et al.* 1993). La modificación del almidón permite alterar la estructura y propiedades de los almidones nativos y podría considerarse una manera de solucionar este problema (Lafargue *et al.* 2007). Las modificaciones químicas más comunes son: eterificación, esterificación, entrecruzamiento y descomposición (hidrólisis ácida o enzimática u oxidación) (Wurzberg 1986). En un estudio previo se determinó que no todos los almidones químicamente modificados poseen capacidad formadora de películas, siendo el acetilado el más adecuado para este fin (López *et al.* 2008). Este almidón, ampliamente utilizado en la industria de alimentos, se obtiene generalmente por esterificación del almidón nativo con anhídrido acético en presencia de un catalizador alcalino (Singh *et al.* 2007). Además, se evaluó la necesidad del agregado de plastificantes para mejorar las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos. Generalmente se incorporan polialcoholes, oligosacáridos o lípidos, siendo glicerol el más utilizado ya que es altamente compatible con la matriz en las películas a base de hidrocoloides (Cuq *et al.* 1997, Gontard *et al.* 1993, Park *et al.* 1994, Sothornvit y Krochta 2005). Si bien, las películas obtenidas a partir de almidón acetilado plastificadas con glicerol resultaron homogéneas, compactas, flexibles y con buenas propiedades de barrera el costo de este almidón químicamente modificado podría limitar su utilización. Por lo tanto, los objetivos de este trabajo fueron: desarrollar películas a partir de una mezcla de almidón de maíz nativo y acetilado en iguales proporciones plastificadas con glicerol, determinar su permeabilidad al vapor de agua (WVP) y sus propiedades mecánicas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Muestras de almidón

Los almidones de maíz nativo y acetilado utilizados en este estudio fueron provistos por Misky, Arcor (Tucumán, la Argentina). El grado de la acetilación del almidón químicamente modificado utilizado es de  $2,20 \pm 0,04$ ; este valor se encuentra por debajo del límite máximo recomendado por la Food and Drug Administration (FDA) para el uso en alimentos (hasta 2,5%). Además, los almidones acetilados utilizados en la formulación de alimentos contienen entre 0,5-2,5% de grupos acetilos (Rutenberg y Solarek 1984).

### Preparación de las películas

Se prepararon suspensiones acuosas al 5% p/p de almidón nativo, acetilado y una mezcla en iguales proporciones de ambos almidones. Las mismas fueron gelatinizadas a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 20 min. Las películas se obtuvieron por moldeo y se secaron en estufa a  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante aproximadamente 40 hs. Una vez secas, las películas se removieron de las placas. Además se formularon películas con agregado de plastificante (glicerol) cuya concentración varió entre 0 y 100% p/p.

### Caracterización de las películas

**Permeabilidad al vapor de agua (WVP).** Se determinó según una modificación del método de la ASTM E96 (Mali *et al.* 2002). Las muestras se colocaron en celdas de acrílico que tenían un área expuesta de  $0,00181\text{ m}^2$  las cuales se almacenaron a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  en jarras herméticas. Se mantuvo un gradiente de 75% de humedad relativa (RH) a través de las películas el que correspondía a una fuerza impulsora de 1753,55 Pa. Se registró el cambio en el peso de la celda en una balanza analítica en función del tiempo. Los datos se regresionaron linealmente y de la pendiente se calculó la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) teniendo en cuenta el área expuesta en ( $\text{g s}^{-1}\text{ m}^{-2}$ ). 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. El espesor de las películas se determinó utilizando un medidor electrónico de espesores Elcometer A 300 FNP 23 (England) para materiales no conductores y sustratos no ferrosos. Las determinaciones se realizaron al menos por duplicado.

**Propiedades mecánicas.** Se determinaron en un texturómetro TA.XT2i – Stable Micro Systems (Inglaterra) mediante ensayos de tracción con un sistema de pinzas de tensión A/TG. Para los ensayos se utilizaron probetas de 7 cm de longitud y 0.7 cm de ancho obtenidas de las películas; los ensayos se realizaron por cuadruplicado. Las curvas de fuerza (N) en función de la deformación (mm) fueron registradas automáticamente por el software Texture Expert Exceed instalado en una PC conectada al equipo. A partir de las mismas se obtuvo la fuerza a la ruptura (N) y la deformación de las películas a la ruptura (mm), según la norma ASTM D882-91 (1996). Para todas las muestras analizadas se obtuvieron los perfiles mecánicos (esfuerzo vs. porcentaje de deformación)

### Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de los resultados obtenidos se utilizó el programa Systat® Software (Version 10.0). Se realizaron los análisis de varianzas (ANOVA) y los ensayos de comparación de medias mediante el test de Fisher's least significant difference (LSD) con un nivel de significación del 0,05. Todas las determinaciones se realizaron al menos por triplicado.

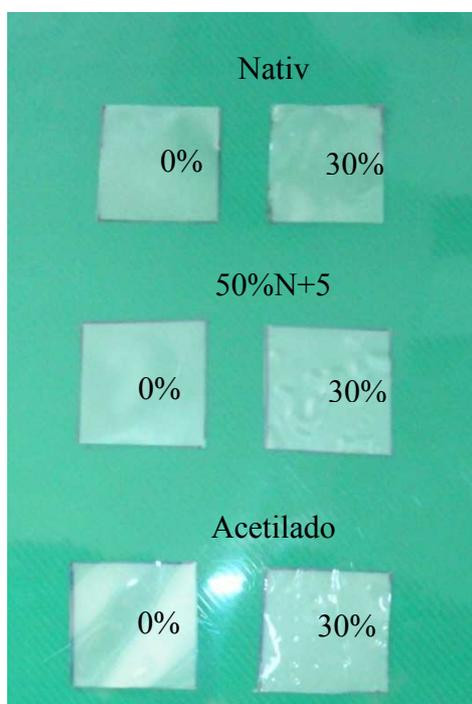
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observó que todas las suspensiones filmogénicas utilizadas fueron capaces de formar películas homogéneas que se removieron fácilmente de los moldes. La **Figura 1** corresponde a las películas obtenidas a partir de almidón nativo, acetilado y la mezcla, sin plastificante y con el agregado de 30% p/p de glicerol. Los espesores de los materiales obtenidos oscilaron entre 90 y 110  $\mu\text{m}$ , dependiendo de la relación masa de la suspensión filmogénica/área de la placa.

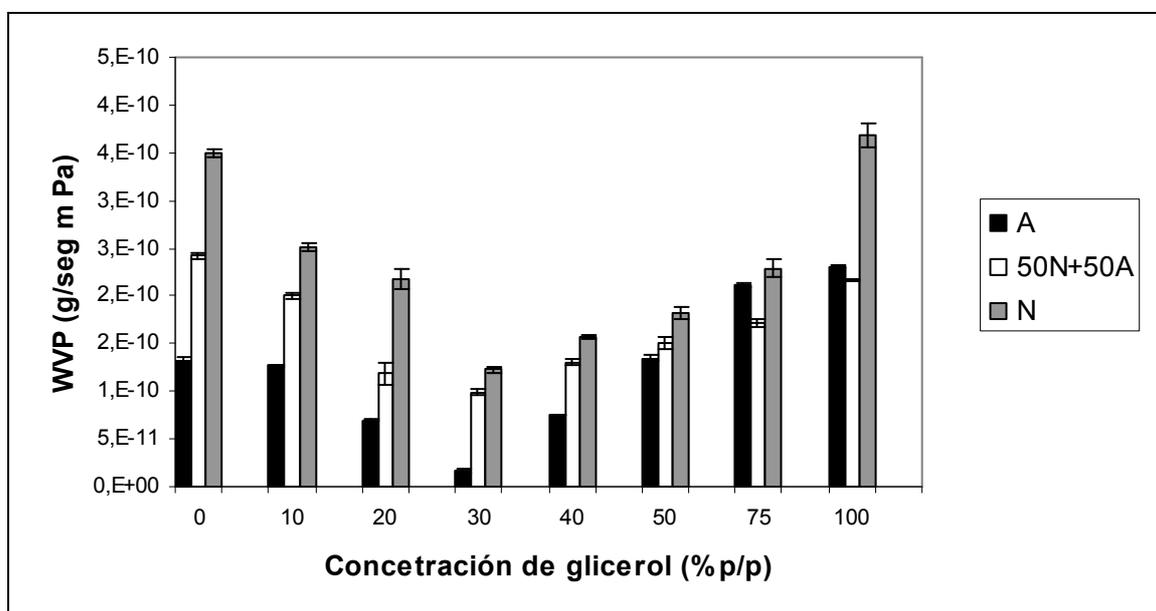
### Permeabilidad al vapor de agua (WVP)

La **Figura 2** muestra el efecto de la concentración de glicerol sobre la WVP de los *films* para las tres matrices estudiadas. El comportamiento observado podría relacionarse con los cambios estructurales que ocurren cuando se adiciona un plastificante como glicerol. Los *films* sin plastificantes presentan matrices rígidas y quebradizas con grietas o poros facilitando la permeación del vapor de agua. Cuando se adiciona glicerol hasta 30 g/100 g de almidón, se obtiene una estructura más densa reduciendo los valores de WVP. Un aumento mayor de la concentración de plastificante produjo un aumento significativo ( $p < 0.05$ ) en la WVP debido al carácter hidrofílico del glicerol. Resultados

similares fue observado por Sothornvit *et al.* (2002) en películas de diferentes hidrocoloides y plastificantes. Además se observó que para la mayoría de las concentraciones de glicerol, las películas que contienen almidón acetilado presentaron menores valores de WVP que las formuladas a partir de almidón de maíz nativo solamente.



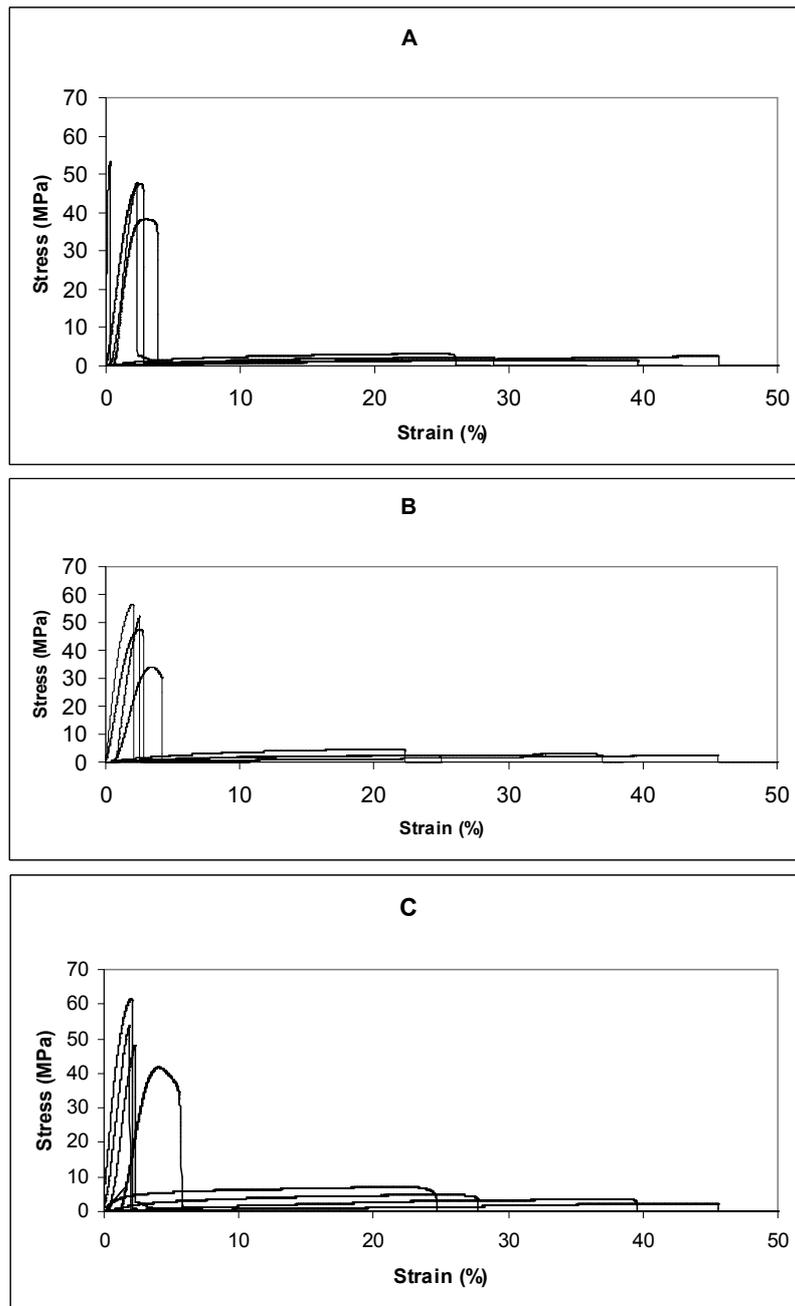
**Figura 1.** Fotos de películas de almidón de maíz nativo, acetilado y una mezcla en iguales proporciones de ambos almidones, sin agregado de glicerol y con 30% p/p de glicerol.



**Figura 2.** Efecto de la concentración de glicerol sobre la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de películas de almidón de maíz nativo, acetilado y una mezcla de ambos en iguales proporciones.

### Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de las películas se evaluó a través de las curvas de esfuerzo en función de la deformación porcentual. La **Figura 3** muestra el efecto del agregado de glicerol en los perfiles mecánicos de los tres sistemas estudiados. Las películas sin plastificar resultaron rígidas presentando



**Figura 3.** Efecto de la concentración de glicerol sobre los perfiles mecánicos de tracción de películas de: A) almidón nativo, B) mezcla de almidón nativo y acetilado en iguales proporciones y C) almidón acetilado.

patrones típicos de materiales quebradizos. El agregado de glicerol mejoró la flexibilidad de las películas de almidón disminuyendo las fuerzas a la ruptura y aumentando la deformación de las mismas. El aumento en la flexibilidad se debe a que los plastificantes interfieren en la asociación de las cadenas poliméricas facilitando su deslizamiento. El agregado de hasta 30% de glicerol disminuyó la fuerza de tensión y aumentó el porcentaje de elongación pero esta variación no resultó significativa ( $p < 0.05$ ). A partir de 30% p/p de glicerol, el patrón mecánico de las películas cambió correspondiendo ahora a materiales flexibles ya que las fuerzas de tensión disminuyeron y los porcentajes de elongación aumentaron significativamente. Esta variación de las propiedades mecánicas (disminución de la fuerza de tensión e incremento de la elongación a la ruptura) en función de la concentración de glicerol resultó no lineal. Esta tendencia también fue reportada por otros autores para películas de almidón de distintos orígenes (Lourdin *et al.* 1997, Gaudin *et al.* 1999, Chang *et al.* 2000, Myllarinen *et al.* 2002). Además, el uso de almidón acetilado en las formulaciones permitió obtener matrices más

resistentes ya que las fuerzas a la ruptura aumentaron mientras que la elongación disminuyó, para todas las concentraciones de glicerol ensayadas. Estos resultados podrían atribuirse a que la incorporación de los grupos acetilos en la modificación del almidón permitiría el desarrollo de una matriz más resistente debido al refuerzo de las interacciones puente de hidrógeno entre las cadenas poliméricas alineadas.

## CONCLUSIONES

A partir de la mezcla de almidón de maíz nativo y acetilado se pueden obtener películas biodegradables homogéneas. La incorporación de almidón modificado permitió disminuir la permeabilidad al vapor de agua de las películas. El agregado de plastificante fue necesario para mejorar las propiedades mecánicas y contribuyó además a disminuir la permeabilidad del vapor de agua, siendo la concentración óptima de glicerol 30% p/p. Así, el reemplazo del 50% de almidón acetilado por almidón nativo en la formulación de películas permite desarrollar materiales con propiedades de barrera adecuadas y alta resistencia mecánica, aptos para el envasado de alimentos, con el beneficio adicional de un bajo costo.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y al CONICET por el financiamiento recibido.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM. 1996. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, D882 - 91. Annual book of ASTM. Philadelphia, PA : American Society for Testing and Materials.

Chang YP, Cheah PB, Seow CC. 2000. Plasticizing-antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. *Journal of Food Science*, 65: 445-451.

Cuq B, Gontard N, Cuq JL, Guilbert S. 1997. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 45(3): 622-626.

Gaudin S, Lourdin D, Le Botlan D, Ilari JL, Colonna I. 1999. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. *Journal of Cereal Science*, 29: 273-284.

Gontard N, Guilbert S, Cuq, JL. 1993. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of and edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, 58(1): 206-211.

Lafargue D, Lourdin D, Doublier JL. 2007. Film-forming properties of a modified starch/ $\kappa$ -carrageenan mixture in relation to its rheological behaviour. *Carbohydrate Polymers*, 70(1): 101-111.

López, OV, García MA, Zaritzky NE. 2008. Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 73: 573-581.

Lourdin D, Bizot H, Colonna P. 1997. "Antiplasticization" in starch-glycerol films. *Journal of Applied Polymer Science*, 63: 1047-1053.

Mali S, Grossman MV, García MA, Martino MN, Zaritzky NE. 2002. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, 50 (4): 379-386.

Myllarinen P, Partanen R, Seppala J, Forssell P. 2002. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 50: 355-361.

Park HJ, Bunn, JM, Weller, CL, Vergano, PJ, Testin, RF. 1994. Water vapour permeability and mechanical properties of grain protein-based films as affected by mixtures of polyethylene glycol and glycerin plasticizers. *Trans. ASAE*, 37(4): 1281-1285.

Rutenberg, MW, Solarek D. 1984. Starch derivatives: Production and uses. En: Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF, editors. Starch: Chemistry and Technology. 2<sup>o</sup> ed. Academic Press, New York.

Shogren RL, Fanta GF, Doane, WM. 1993. Development of Starch Based Plastics - A Reexamination of Selected Polymer Systems in Historical Perspective. Starch/Stärke, 45: 276-280.

Singh J, Kaur L, McCarthy, OJ. 2007. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review. Food Hydrocolloids, 21: 1-22.

Sothornvit R, Krochta JM. 2005. Plasticizers in edible films and coatings, in Innovations. En: Jung H. Han, editor. Innovations in food packagings. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. pag. 403-428

Sothornvit R, Reid DS, Krochta, JM. 2002. Plasticizer effect on the glass transition temperature of beta-lactoglobulin (P-Lg) films. Trans. ASAE, 45(5): 1479-1484.

Wurzburg OB. 1986. Modified starches: Properties and uses. Boca Raton, FL: CRC Press.