



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

Tesis presentada para optar el título de:

Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área de Ciencias Físicas

Lic. Paula González Seligra

Director de Tesis: Silvia Goyanes

Director Asistente de Tesis: Lucía Famá

Consejero de Estudios: Angel Marzocca

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, IFIBA

Buenos Aires, Argentina

Fecha de defensa de Tesis: 14 de mayo de 2019

RESUMEN

La ciencia y la tecnología en el área de materiales muestran una fuerte tendencia a focalizar todos los esfuerzos en el desarrollo de materiales biodegradables y biobasados. El almidón, cumple con ambos requisitos, es compostable, de bajo costo y abundan en la naturaleza diferentes fuentes a partir de las cuales puede obtenerse. En particular, la mandioca es uno de los cultivos de mayor producción en la región noroeste de nuestro país. Sin embargo, la rentabilidad de la fécula (almidón) de mandioca es baja, generando un serio problema económico y forzando el desarrollo de tecnologías que permitan transformar un producto primario en uno de alto valor agregado. En este contexto, la producción de películas ("*films*") para envases a partir de féculas de mandioca es todo un desafío científico – tecnológico. Procesamientos industriales muy conocidos para los plásticos convencionales como la extrusión, el calandrado y el soplado, deben desarrollarse para la obtención de películas a partir de este material. Adicionalmente, es necesario generar estrategias que permitan obtener materiales biobasados y compostables que sean competitivos con los plásticos tradicionales, al menos en algunas aplicaciones. Los problemas típicos de las películas de almidón son su alta permeabilidad al vapor de agua, baja resistencia mecánica y deformación a rotura, así como los importantes cambios que sufren sus propiedades a lo largo del tiempo de almacenamiento (retrogradación).

En este marco, el objetivo general de esta tesis fue generar conocimiento científico-tecnológico asociado al desarrollo de películas biodegradables de base almidón de mandioca, empleando la técnica de evaporación de solvente, de escala laboratorio, y la de extrusión seguido de termoformado o calandrado, de escala industrial. Para ello, y teniendo en cuenta los problemas antes mencionados del almidón, se diseñaron diferentes estudios en cuatro sistemas: almidón de mandioca nativo reticulado con ácido cítrico; almidones de mandioca comerciales modificados químicamente (hidrolizados y carboximetilados); mezclas de almidón de mandioca nativo y poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) y materiales autoreforzados de base almidón de mandioca nativo con dos diferentes nanoestructuras.

En todos los casos, se determinó la influencia de las variables de proceso en las propiedades finales de los materiales desarrollados, tanto para la técnica de evaporación de solvente como para la de extrusión. Se logró entender la relación propiedad-composición-estructura de cada material de estudio, generando nuevo conocimiento sobre el efecto de las diferentes

interacciones intermoleculares, de la movilidad protónica, la estructura de red, la cristalinidad y de la presencia de interfaces en las propiedades mecánicas y de transporte.

A través de la técnica de evaporación de solvente, se desarrollaron películas de almidón con ácido cítrico, utilizando dos temperaturas de procesamiento diferentes: 75°C y 85°C. Se demostró que la reticulación del almidón resultó ser más eficaz en los materiales procesados hasta 75°C. Se encontró una manera efectiva de obtener un material reticulado con una estructura de red abierta, la cual fue evidenciada y caracterizada mediante el estudio de la cinética de reacción entre los componentes, espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear de bajo campo, hinchamiento en *dimetil sulfóxido* (DMSO), contenido de humedad, permeabilidad al vapor de agua y diferentes caracterizaciones mecánicas.

En el caso de los materiales obtenidos por el proceso de extrusión, se evaluaron los efectos de la temperatura y del cambio en la viscosidad de la mezcla a extrudir, a través de la inclusión de diferentes porcentajes de un plastificante. Así mismo, se evaluó el efecto de la fuerza de corte y de la energía mecánica asociada a través de la variación de la velocidad del tornillo, sobre la rotura y gelatinización del grano. Para ello, se obtuvieron materiales de base almidón (cordones y películas) utilizando tres velocidades de tornillo: 40 rpm, 80 rpm y 120 rpm. Se investigó la morfología de cada material a través de microscopía electrónica de barrido (SEM), su estructura cristalina mediante difracción de rayos-X (DRX), su respuesta viscoelástica a través de análisis mecánicos dinámicos (DMTA) y el comportamiento frente a esfuerzo tensil mediante ensayos de tracción uniaxial. Se demostró que la velocidad de tornillo es un parámetro fundamental de proceso y que determina el comportamiento final del material. Se lograron determinar las condiciones de proceso que deben emplearse para obtener una dada respuesta fisicoquímica a partir de la extrusión de mezclas de almidón de mandioca nativo con agua y glicerol como plastificantes.

Con el fin de mejorar la susceptibilidad al agua de las películas de almidón de mandioca y glicerol, se fabricaron películas a partir de almidones comerciales modificados químicamente (carboximetilado, hidrolizado y de una mezcla de ambos al 50/50) por extrusión y calandrado. A través del estudio del peso molecular del almidón, y de los análisis termogravimétricos (TGA), DMTA, ensayos de tensión uniaxial, DRX, FTIR y morfología de cada película, se logró entender la interacción entre el plastificante y el almidón. Se demostró que el empleo de los distintos almidones modificados condujo a diferentes empaquetamientos moleculares, generando

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

cambios en propiedades de transporte y la solubilidad al agua de las películas, resultando el material con almidón carboximetilado el de mayor resistencia mecánica y menos susceptibilidad al agua. Con este mismo fin, también se fabricaron películas de mezclas de almidón de mandioca nativo y PBAT. Sin embargo, si bien se lograron obtener películas con incrementos en la tensión y deformación a rotura, así como en el módulo de Young, se observó una marcada separación de fases entre el almidón y PBAT y serios problemas de interfase revelados en las propiedades de transporte.

Haciendo uso de conceptos básicos de nanotecnología, que muestra a la inclusión de nanopartículas como una opción para mejorar las propiedades de barrera e incrementar las mecánicas sin perjuicio de la transparencia del material, se desarrollaron nanoestructuras de almidón y con ellas se fabricaron dos tipos de materiales autoreforzados. En primer lugar, se elaboraron nanopartículas de almidón mediante la técnica de radiación gamma aplicando una metodología previamente desarrollada en el grupo. Manteniendo la idea de la inclusión del PBAT, se emplearon las nanopartículas obtenidas por esta metodología en películas autoreforzadas de almidón de mandioca nativo y PBAT pensando a las nanopartículas como un compatibilizador adicional. Comparando con los resultados obtenidos para las películas de almidón y PBAT, se concluyó que la adición de nanopartículas resultó una estrategia eficaz para mejorar la compatibilidad entre ambos polímeros, sin perjuicio de las mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas que introduce el PBAT. Además, a partir de los resultados de los ensayos de análisis térmico diferencial (DTA), se obtuvo información sobre las interacciones entre los diferentes componentes de las películas autoreforzadas, encontrando que las nanopartículas interactuaron preferencialmente con la amilosa del almidón.

En una segunda instancia, se desarrollaron dos nuevos protocolos para la obtención de nano-micro partículas de almidón. En ambos casos se trabajó con un tratamiento previo que condujo a la obtención de un material cristalino y rico en amilopectina. Utilizando este material rico en amilopectina como material de partida, se emplearon dos técnicas diferentes para la obtención de las nano-micro partículas. Se obtuvieron nano-micro partículas de almidón mediante un método ampliamente utilizado en la industria como es la molienda mecánica y se aplicaron en películas autoreforzadas de base almidón. A partir de análisis diferencial térmico (DTA) se obtuvo información cualitativa de la relación amilosa/amilopectina en las películas autoreforzadas. Se evaluó la competencia entre el efecto del nanoreforzo y la influencia del contenido de amilopectina en las propiedades mecánicas y de transporte de los

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

materiales. Se encontró que para un 25% de nano-micro partículas predominó el efecto de las partículas de tamaño nanométrico frente al contenido de amilopectina, conduciendo a importantes aumentos en la resistencia mecánica; mientras que para un 50 %, la influencia de la amilopectina se hizo relevante, conduciendo a películas con respuesta mecánica y propiedades de transporte similares a las de almidón nativo.

Finalmente, partiendo del material cristalino y rico en amilopectina, mediante el uso de radiación gamma, se implementó una metodología diferente para la obtención de nano-micro partículas de almidón; con el objetivo de lograr un producto de bajo costo, alto rendimiento y escalable industrialmente. Se estudió la distribución de tamaños y morfologías del producto obtenido mediante SEM encontrándose una distribución de tamaños desde 50 nanómetros hasta 0,2 micrones. Se demostró, mediante DRX, que el patrón de difracción de estas nano-micro partículas resultó similar al del almidón de partida. Es decir, a diferencia del proceso previo desarrollado por el grupo usando también radiación gamma, en este caso se obtuvieron nano-micro partículas cristalinas. Este producto, así como su proceso de obtención, se encuentran enviados para que se evalúe su patentamiento.

El creciente uso de envases plásticos no biodegradables lleva aparejados problemas incipientes tanto de toxicidad como de acumulación de residuos que son perjudiciales para el medioambiente. Los materiales desarrollados en esta Tesis han demostrado tener características para su reemplazo no solo contribuyendo al cuidado del hombre sino también como grandes competidores de los envases plásticos livianos en capacidad y costo.

ABSTRACT

Science and technology in the materials area show strong tendency to focus all efforts on the development of biodegradable and biobased materials. Starch, besides complying with both requirements, is compostable and it has low cost because its different sources abound in nature. It is therefore understandable the growing scientific interest in the use of starch for packaging development. The northern part of our country is an important producer of cassava starch, however currently there is a serious economic problem due to its low profitability if it is sold directly as food. The production of "films" from starch for packaging is a scientific challenge because there are numerous problems that must be solved. At least, it is necessary to develop strategies that allow to decrease the water vapor permeability of starch films and to increase their strength and strain at break, as well as to avoid the changes in their properties throughout the storage time of the packaging (this is, to avoid or to decrease the starch retrogradation).

Within this framework, the objective of this thesis was to generate scientific and technological knowledge associated with the development of biodegradable films based on cassava starch, using the solvent evaporation technique, of laboratory scale, and extrusion followed by thermoforming or calendaring, of industrial scale. For this, and considering the starch problems, different studies were designed in four systems: native cassava starch cross-linked with citric acid, commercially modified cassava starches (hydrolyzed and carboxymethylated), mixtures of native cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), and self-reinforced materials based on native cassava starch with two different nanostructures.

In all cases, the influence of the process variables on the final properties of the developed materials was determined, both for the solvent evaporation technique and for extrusion. It was possible to understand the property-composition-structure relationship of each material, generating new knowledge about the effect of the different intermolecular interactions, the protonic mobility, network structure, crystallinity and the interface presence on mechanical and transport properties.

Through solvent evaporation technique, starch films with citric acid were developed using two different processing temperatures: 75 °C and 85 °C. It was demonstrated that the cross-linking of starch was more efficient in the materials processed up to 75 °C. An effective way of

obtaining a cross-linked material with an open network structure was found, which was evidenced and characterized by the evaluation of the kinetic reaction between the components, as well as by infrared spectroscopy, low-field nuclear magnetic resonance, swelling in dimethyl sulfoxide (DMSO), moisture content, water vapor permeability and mechanical characterizations.

In the case of the materials obtained by extrusion, the effect of the temperature and viscosity changes of the mixture to extrude were evaluated through the inclusion of different plasticizer concentrations. Likewise, the effect of the shear force and the associated mechanical energy was evaluated on the breakage and gelatinization of the starch grain by modifying the screw speed. For this, starch-based materials (threads and films) were obtained using three different screw speeds: 40 rpm, 80 rpm and 120 rpm. The morphology of each material was investigated through scanning electron microscopy (SEM), crystalline structure by X-ray diffraction (XRD), viscoelastic response through dynamic mechanical analysis (DMTA) and tensile stress behavior by uniaxial tensile tests. It was demonstrated that the screw speed is a fundamental parameter on the extrusion process and it determines the final behavior of the material. The process conditions to obtain a desired physicochemical response from the extrusion of native cassava starch with water and glycerol as plasticizers was determined.

In order to improve the water susceptibility of cassava starch with glycerol materials, films from commercial cassava starches chemically modified (carboxymethylated, hydrolyzed and a mixture of both 50/50) were prepared by extrusion and calendering. Through thermogravimetric analysis (TGA) and DMTA it was possible to understand the interaction between the plasticizer and the different starches depending on the molecular weight and the morphology of each film. XRD and spectroscopic analyzes (FTIR) showed that the use of the distinctive modified starches led to different molecular packing, generating changes in the transport properties and water solubility of the films, resulting the material with carboxymethylated starch with the highest mechanical resistance and the lowest susceptibility to water. For similar purpose, films from the mixture of native cassava starch and PBAT were manufactured. Although increases in the strength and strain at break, as well as in Young's modulus were obtained, no improvements in water susceptibility were obtained because of a marked phase separation between starch and PBAT and serious interface problems.

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

Using basic concepts of nanotechnology, which shows that the inclusion of nano-microparticles is an option to improve both barrier and mechanical properties without impairing the transparency of the material, nano-microparticles of starch were developed and then different types of self-reinforced were developed. In one case, self-reinforced starch was prepared using nano-microparticles of starch rich in amylopectin, obtained by mechanical grinding. From thermal differential analysis (DTA), qualitative information on the amylose/amylopectin ratio in the self-reinforced films was obtained. The competition between the effect of the nanoreinforcement and the amylopectin content on the mechanical and transport properties of the materials was evaluated. Using 25% of nano-microparticles, the effect of nano-sized particles predominated over the amylopectin content, leading to significant increases in the mechanical resistance, while for 50% the influence of amylopectin became relevant, leading to films with similar mechanical response and transport properties to those of native starch.

With the idea of including PBAT, self-hardening films of native cassava starch and that polymer were developed considering the nanoparticles as an additional compatibilizer. In this case, a technique previously developed in the group, gamma radiation, were used to develop nanoparticles. The addition of these nanoparticles was an effective strategy to improve the compatibility between both polymers, without impairing the improvements in the mechanical and thermal properties introduced by the PBAT. In addition, from DTA results, knowledge of the interactions between the different components of the self-reinforced films were obtained, finding that the nanoparticles interacted preferentially with the amylose of the starch.

Finally, a different methodology based on the use of gamma radiation to obtain starch nano-microparticles with the aim of achieving a low cost product, with high performance and industrially scalable, was implemented. The particles size distribution and their morphology were studied by SEM, and a range between 50 nm and 0.2 μm was obtaining. By XRD, it demonstrated that the diffraction pattern of the nano-micro particles resulted similar to that of native starch. That means that, contrary to the previous process made by the group using gamma radiation, in this case, crystalline nano-microparticles were obtained. Actually, this product, as well as the used process, are being evaluated to their possible patenting.

The growing use of non-biodegradable plastic packaging leads to incipient problems of both toxicity and waste accumulation that are harmful to the environment. The materials developed

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

in this Thesis have proved to present characteristics for their replacement contributing to the care of human and resulting great competitors of plastic packaging in capacity and cost.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos

En primer lugar quiero darles unas gracias enormes a las Dras. *Silvia Goyanes* y *Lucia Famá* quienes me guiaron y me enseñaron todo lo presentado en este trabajo, por su apoyo, confianza, buena onda y siempre, siempre tirando para adelante. Gracias!

Quiero dar un agradecimiento especial a dos grandes amigos que me dio el trabajo, que no solo compartimos las tareas laborales sino también la vida: *Oswal* y *Caro*.

A todos los chicos del Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos por su apoyo y colaboración siempre, *Lau, Mati, Nancy, Lucas, Jony, Santi, Danna, Ali, Ro, Nico* y *Fede*.

Eternamente gracias a mi mamá *Cristina* y mis dos hermanas *Ana* y *Nathi*, tres personas incondicionales, sin las cuales nada de esto hubiese sido posible.

A mi sobrina *Malén* por alegrarme la vida y a mi viejo, *Emilio*, por el aguante.

Infinitas gracias a mis amigas de la vida, mi cable a tierra, *La china, Marce* y *Sole* por estar siempre, bancarme, hacerme reír y apoyarme en todo.

Gracias *Sergio* y *Agus* las dos razones de mi vida, que hacen que todo esto tenga sentido.

Gracias por estar siempre incondicionalmente!!

Por último quiero agradecer a la Universidad de Buenos Aires y CONICET por permitirme realizar este trabajo, a través de la prestación del lugar de trabajo y del otorgamiento de una beca.

Asimismo a UBA, CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por financiar este trabajo a través de los subsidios otorgados.

Y muchas gracias a toda la gente que está presente en mi vida y hace que todo sea posible.

INDICE

Contexto y Motivación.....	6
Capítulo 1: Introducción	9
1.1. POLÍMEROS BIODEGRADABLES.....	9
1.1.1 Descripción general y clasificación	9
1.1.2 Almidón nativo	11
1.2.1.1 Generalidades.....	11
1.1.2.2 Estructura química.....	12
1.1.2.3 Estructura cristalina.....	17
1.1.2.4 Ventajas y desventajas del almidón	19
1.1.3 Almidones modificados	20
1.1.3.1 Almidón carboximetilado.....	22
1.1.3.2 Almidón hidrolizado.....	23
1.1.4 Polímeros biodegradables utilizados en mezclas con almidón.....	24
1.1.4.1 Poli(butilén adipato co tereftalato) (PBAT)	24
1.2. PELÍCULAS BIODEGRADABLES DE BASE ALMIDON.....	25
1.2.1 Generalidades.....	26
1.2.2 Plastificantes	26
1.2.2.1 Influencia de la concentración de plastificante	27
1.2.3 Compatibilizantes y reticulantes	28
1.2.3.1 Ácido cítrico como esterificante y reticulante.....	29
1.2.2.2 Acido esteárico.....	30
1.2.4 Procesado del almidón	31
1.2.4.1 Proceso de gelatinización.....	31
1.2.4.2 Método de evaporación de solvente (Casting).....	33
1.2.4.3 Proceso de extrusión seguido de termo-compresión o calandrado	34
1.2.4.3-a Efecto del tipo y contenido de plastificante durante la extrusión	36
1.2.4.3.-b Efecto de la velocidad de proceso en películas de almidón	36
1.3. PELÍCULAS DE MEZCLAS DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES	38
1.3.1 Mezclas almidón con diferentes relaciones amilosa/amilopectina.....	38

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

1.3.2 Mezclas de almidón con PBAT.....	39
1.4. PELICULAS DE MATERIALES COMPUESTOS.	39
1.4.1 Autoreforzado	43
1. 4.1.1 Nanoestructuras de almidón	43
1.4.1.1-a Radiación gamma	44
1.5. ANTECEDENTES. ESTADO DEL ARTE	48
1.5.1. Películas de almidón nativo.....	48
1.5.1.1 Películas de almidón nativo usando ácido cítrico como esterificante y reticulante.	48
1.5.2 Películas de almidón nativo obtenidas mediante extrusión. Influencia en las variables de proceso.....	50
1.5.3 Películas de almidones modificados	52
1.5.4 Películas de almidón y PBAT.....	53
1.5.5 Autoreforzados usando Nanopartículas de almidón	54
1.5.5.1 Obtención de nanopartículas de almidón.....	54
1.5.5.2 Autoreforzados de almidón nativo.....	58
1.5.5.3 Autoreforzados de almidón y PBAT.....	60
1.6. OBJETIVOS.....	61
1.6.1 Objetivo general	61
1.6.2 Objetivos específicos.....	61
1.7. REFERENCIAS	62
Capítulo 2: Experimental.....	76
2.1. MATERIALES EMPLEADOS	76
2.2. TECNICAS DE PROCESAMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LAS PELICULAS.....	76
2.2.1 Método de evaporación de solvente (Casting)	76
2.2.1.1 Películas de almidón y AC.....	77
2.2.2 Proceso de extrusión seguido de termo-compresión o calandrado.....	78
2.2.2.1 Películas de almidón nativo para determinar influencia de la velocidad de tornillo.....	80
2.2.2.2 Películas de almidón nativo para determinar la influencia del contenido de plastificante	80
2.2.2.3 Películas de Almidones modificados	82
2.2.2.4 Películas de Almidón y PBAT.....	82
2.2.2.5 Películas Autorreforzadas.....	84
2.2.2.5-a Obtención de nanopartículas mediante radiación gamma de una dispersión al 1 %.	84
2.2.2.5-b Obtención de una pasta de almidón cristalina y rica en amilopectina como material de partida para la fabricación de nano-micro partículas.....	85

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

2.2.2.5-c Obtención de nano-micro partículas por la técnica de radiación gamma.....	86
2.2.2.5-d Obtención de nano-micro partículas mediante molienda mecánica.	86
2.2.2.5-e Obtención de autoreforzados de almidón usando nano-micro partículas por molienda mecánica.....	87
2.2.2.5-f Obtención de autoreforzados de almidón y PBAT usando nanopartículas por radiación gamma de una dispersión al 1 %.....	87
2.3. CARACTERIZACIONES REALIZADAS SOBRE LOS MATERIALES.....	87
2.3.1 Morfología.....	88
2.3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	88
2.3.1.2 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	88
2.3.2 Peso molecular de los almidones	89
2.3.3 Determinación del contenido de amilosa.....	89
2.3.3.1 Determinación cualitativa del contenido de amilosa.....	89
2.3.3.2 Determinación cuantitativa del contenido de amilosa.....	90
2.3.4 Propiedades térmicas.....	91
2.3.5 Propiedades mecánicas	92
2.3.6 Propiedades de transporte	95
2.3.7 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	96
2.3.8 Hinchamiento en dimetilsulfóxido (DMSO)	96
2.3.9 Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo ¹ H RMN	97
2.3.10 Difracción de rayos X (DRX).....	97
2.3.11 Biodegradación en compost vegetal.....	97
2.3.12 Solubilidad en agua.....	97
2.3.13 Hidrofobicidad de las películas. Ángulo de contacto	98
2.3.14 Contenido de humedad	98
2.3.15 Absorción de humedad.....	99
2.4. REFERENCIAS	99
Capítulo 3: Resultados y discusión.....	101
3.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL ALMIDÓN DE MANDIOCA COMERCIAL NATIVO	102
3.1.1 Morfología.....	102
3.1.2 Peso molecular	103
3.2. EFECTO DEL ÁCIDO CÍTRICO COMO RETICULANTE EN PELÍCULAS BIODEGRADABLES DE BASE ALMIDÓN, PROCESADAS MEDIANTE EL MÉTODO DE CASTING	103

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

Los pesos fueron determinados con un error menor al 1 %.....	104
3.2.1 Influencia de la incorporación de ácido cítrico en la gelatinización del almidón. Cinética de reacción entre los componentes que forman las películas.....	104
3.2.2 Estudio de la efectividad del ácido cítrico en las películas de almidón. FTIR, ¹ H RMN e Hinchamiento en DMSO.....	108
3.2.3 Influencia de la reticulación en la respuesta de las películas (absorción y contenido de humedad, cristalinidad, retrogradación y biodegradabilidad).....	113
3.2.4 Influencia de la reticulación en las propiedades mecánicas y de transporte.....	118
3.3 PROPIEDADES DE PELÍCULAS OBTENIDAS MEDIANTE EL PROCESO DE EXTRUSIÓN.....	122
3.3.1 Influencia de la velocidad de proceso en las propiedades de películas de almidón mediante la técnica de extrusión.....	122
3.3.1.1 Influencia de la velocidad de proceso en la morfología.....	123
3.3.1.2 Influencia de la velocidad de proceso en las propiedades mecánicas y de transporte.....	125
3.3.1.3 Influencia de la velocidad de proceso en la degradación térmica y estructura cristalina.....	129
3.3.2 Influencia del tipo y contenido de plastificante durante la extrusión.....	135
3.3.3 Influencia del uso de almidones comercial químicamente modificado.....	136
3.3.3.1 Morfología de los granos de los almidones modificados.....	136
3.3.3.2 Peso molecular de los almidones modificados.....	137
3.3.3 Efecto de la modificación química en la morfología de las películas.....	139
3.3.3.4 Efecto de la modificación química en la respuesta espectroscópica, cristalina, y de susceptibilidad al agua (solubilidad y contenido de humedad).....	141
3.3.3.5 Efecto de la modificación química en las propiedades térmicas de las películas.....	145
3.3.3.6 Efecto de la modificación química en propiedades mecánicas y de transporte de las películas..	147
3.3.4 Influencia del uso de una mezcla de almidón/PBAT en las propiedades de las películas.....	152
3.3.4.1 Morfología.....	152
3.3.4.2 Propiedades mecánicas y de transporte.....	153
3.3.5 Películas autoreforzadas.....	154
3.3.5.1 Nano-micro partículas.....	155
3.3.5.1-a Nanopartículas mediante radiación gamma de una dispersión al 1% (método ya desarrollado en el grupo por otro investigador).....	156
3.3.5.1-a-1 Morfología.....	156
3.3.5.1-a-2 Cristalinidad.....	157
3.3.5.1-a-3 Propiedades térmicas.....	157
3.3.5.1-b Obtención de las nanopartículas mediante los nuevos desarrollos: molienda mecánica y radiación gamma aplicada a una pasta no gelatinizada rica en almidón.....	158

3.3.5.1-b-1 Efecto de la velocidad de calentamiento durante el tratamiento térmico de la pasta de almidón previo al proceso de obtención de nano-micro partículas. Contenido de amilosa y cristalinidad.	159
3.3.5.1-b-2 Nano-micro partículas generadas por la técnica de radiación gamma (nuevo desarrollo de alto rendimiento).....	162
3.3.5.1-b-2.1 Morfología	162
3.3.5.1-b-2.2 Cristalinidad.....	165
3.3.5.1-b-2.3 Propiedades térmicas.....	166
3.3.5.1-b-3 Nano-micropartículas obtenidas mediante molienda mecánica.....	167
3.3.5.2 Películas autoreforzadas de almidón.....	170
3.3.5.2-a Morfología	170
3.3.5.2-b Propiedades térmicas.....	172
3.3.5.2-c Cristalinidad.....	175
3.3.5.2-d Propiedades mecánicas.....	176
3.3.5.2-e Propiedades de transporte	178
3.3.5.3 Películas autoreforzadas de almidón/PBAT	179
3.3.5.3-a Morfología	180
3.3.5.3-b FTIR.	181
3.3.5.3-c Propiedades térmicas.....	182
3.3.5.3-d Propiedades Mecánicas.....	186
3.3.5.3-e Angulo de contacto.....	188
3.3.5.3-f Biodegradabilidad.....	189
4.1. REFERENCIAS	191
Capítulo 4: Conclusiones y perspectivas a futuro	198

Contexto y Motivación

En las últimas décadas, los plásticos sintéticos han inundado nuestra vida diaria debido a los beneficios que presentan sus características como ser su practicidad, durabilidad, ligereza, bajo costo y su facilidad para procesarse. Sin embargo, a partir del inicio de su producción a gran escala, en el año 1950, se ha evidenciado la problemática del uso de este tipo de materiales en el drástico aumento de residuos de plástico. Desde ese entonces, se han fabricado unas 8.300 millones de toneladas de plástico, de las cuales más de 6.300 millones se han convertido en residuos persistentes con los cuales convivimos cotidianamente en la actualidad. Como consecuencia de una mala gestión de los residuos (un alto porcentaje no es tratado correctamente en su etapa de disposición final), o de su directo desecho sin tratamiento alguno, millones de toneladas de plásticos acaban en los mares y océanos anualmente, formando el 60-80% de la basura marina, en su mayoría en forma de microplásticos (fragmentos inferiores a 5 mm). Estas partículas plásticas, que contienen componentes tóxicos, son consumidas por los peces, los cuales son, a su vez, una fuente de nuestra alimentación. Esta problemática global continúa aumentando de forma alarmante. En este sentido, diferentes sectores de la sociedad se encuentran buscando soluciones para atenuar el consumo de plástico y/o reducir la contaminación ambiental. Por ejemplo, ya son varias las ciudades, países y regiones en todo el mundo que han prohibido o propuesto restricciones a los plásticos no reciclables. En particular, en más de 30 países se ha prohibido el uso de bolsas de plástico a nivel regional o nacional, y otros cobran una tasa específica o impuestos por el uso de bolsas de plástico desechables.

Una alternativa prometedora ha sido la implementación de materiales de base biológica y biodegradables. Desde el punto de vista científico tecnológico, el desarrollo mediante métodos industrializables de materiales biodegradables y compostables con propiedades competitivas con las de los envases plásticos usados actualmente, tiene un altísimo impacto en el área de materiales a juzgar por el creciente número de patentes y publicaciones científicas en el tema. En particular, el almidón es uno de los polímeros naturales

biodegradables más utilizado en el ámbito científico, para el desarrollo de películas con aplicación en envases y/o recubrimientos comestibles.

Actualmente, la mayor producción de almidón en Argentina está a cargo de las principales cooperativas de la zona de Misiones que integran el Cluster de Mandioca y que comparten un mismo problema: el bajo precio de la fécula de mandioca y la fuerte competencia con las féculas importadas. Esto se traduce en un desaliento del productor primario de mandioca, generando que grandes superficies de siembra no sean utilizadas y que fábricas de féculas se encuentren inactivas. Es por ello que se busca generar alternativas que incrementen el valor agregado del producto, permitiendo mejorar la rentabilidad en la producción primaria como consecuencia de un diferencial en su precio. En particular, a partir del uso de féculas de mandioca para el desarrollo de bioplásticos flexibles, compostables y comestibles.

Sin embargo, existen problemas asociados al uso del almidón en el desarrollo de bioplásticos, vinculados a su fuerte carácter hidrofílico y sus deficientes propiedades mecánicas que pueden limitar su campo de aplicación. A partir de esto, han surgido diferentes alternativas para aumentar el rendimiento de los bioplásticos de base almidón para poder emplearlos como reemplazo de los polímeros sintéticos a escala industrial.

La reticulación y/o esterificación con ácidos suaves y comestibles, como el ácido cítrico, surge como una posible alternativa para cambiar las propiedades del almidón, generando uniones químicas entre las cadenas moleculares del almidón y los grupos funcionales del ácido para formar una red polimérica, afectando así la retrogradación, temperatura de transición vítrea y la solubilidad en agua .

Otra estrategia para solucionar las desventajas del almidón nativo, es el empleo de almidones comerciales químicamente modificados. En particular, el desarrollo de películas a partir de almidón carboximetilado y/o hidrolizado ha sido estudiado en el ámbito científico con vistas de mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de materiales de almidón nativo. El hecho de trabajar con almidones comerciales posibilita su fácil traspaso al sector industrial y abarata los costos del producto final.

La mezcla del almidón con otros polímeros biodegradables comerciales con mayor resistencia mecánica y al agua ha sido ampliamente usada con el objetivo de generar plásticos no tóxicos, compostables y competitivos. En particular, la empresa Basf comercializa desde 1998, uno de los polímeros biodegradables de origen petroquímico más flexibles del

mercado y con alta resistencia mecánica, el poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT). Actualmente se ha demostrado que, mediante el empleo de agentes compatibilizantes, la mezcla de este polímero hidrofóbico con el almidón conduce a un material biodegradable con propiedades mecánicas y de barrera superadoras en comparación a los materiales de base almidón.

La nanotecnología surge como una técnica prometedora a partir de la cual es posible, mediante la incorporación de nanorefuerzos, producir materiales nanocompuestos con nuevas y mejores propiedades respecto a un material compuesto convencional. El uso de nanopartículas de almidón es la alternativa natural para reforzar mecánicamente una matriz de almidón y disminuir la permeabilidad al vapor de agua debido a la afinidad química entre matriz-nanocarga y a la teoría del camino tortuoso. El desarrollo de estos materiales autorreforzados es una rama interesante de explotar debido a que la fuerte compatibilidad matriz-refuerzo conduce a la obtención de materiales con propiedades únicas.

En las industrias de productos relacionados con alimentos, se está intentando implementar componentes naturales, que sean económicos y de fácil asimilación por el consumidor. En este sentido, se está comenzando con el uso de productos que se encuentren en el marco de la nanotecnología, como son las nanopartículas conformadas por polisacáridos, en particular almidón. Los procesos desarrollados hasta el momento son de muy bajo rinde, provocando altos costos, y en algunos casos, pueden conducir a una contaminación del producto final. Una manera de modificar el almidón, utilizada industrialmente y permitida por el código alimentario, es la irradiación con rayos gamma. Esta es una técnica simple, no tóxica, de bajo costo, que permite la producción en masa.

Bajo este contexto, surge la motivación de trabajar en el desarrollo de nuevos materiales biodegradables y comestibles para su uso como reemplazo de plásticos sintéticos y en la creación de nanopartículas de almidón de alto rinde, que permitan ampliar el campo de aplicación de un biopolímero abundante y de bajo costo, como es el almidón en la industria de envases de alimentos. Para ello, resulta fundamental la generación de conocimiento asociado a las técnicas de producción de estos materiales y a las estrategias necesarias para lograr obtener materiales competitivos a escala industrial.

Capítulo 1: Introducción

1.1. POLÍMEROS BIODEGRADABLES

1.1.1 Descripción general y clasificación

A lo largo de las últimas décadas, el uso del plástico se ha convertido en algo convencional y cotidiano en nuestras vidas. De acuerdo con lo informado por la Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP), durante el año 2017 se alcanzó un consumo de 41,9 kilos de plásticos por habitante en nuestro país. Dentro del campo de aplicación del plástico, la industria de envases y embalajes representa la de mayor producción con un 45,5 %, seguida de la construcción, electrónica y automotriz, entre otros (Fig. 1.1). El auge en el consumo de plásticos, en particular envases y embalajes, trae aparejados grandes inconvenientes como contaminación ambiental a causa de sus desechos. Por ejemplo, los plásticos pueden bloquear las vías fluviales y agravar los desastres naturales, u obstruir alcantarillas y proporcionar lugares de cría para los mosquitos y plagas, y las bolsas plásticas pueden bloquear las vías respiratorias y estómagos de cientos de especies de animales como las tortugas y delfines que confunden las bolsas plásticas con comida. Como consecuencia de estas problemáticas, el gobierno de la ciudad de Buenos Aires prohibió la entrega de bolsas plásticas en las líneas de cajas de los supermercados. Sin embargo, esta medida no alcanza para frenar el gran impacto negativo de los desechos generados por los plásticos. Una alternativa para combatir la contaminación a partir de desperdicios plásticos es su reciclaje; sin embargo, según la Cámara Argentina de la Industria de Reciclados Plásticos solamente se recupera el 11% del consumo aparente de plásticos. Por lo tanto, el sector de la industria plástica se vio obligado a buscar otra alternativa como es el empleo de polímeros biodegradables que se usan de manera incipiente en la Argentina.

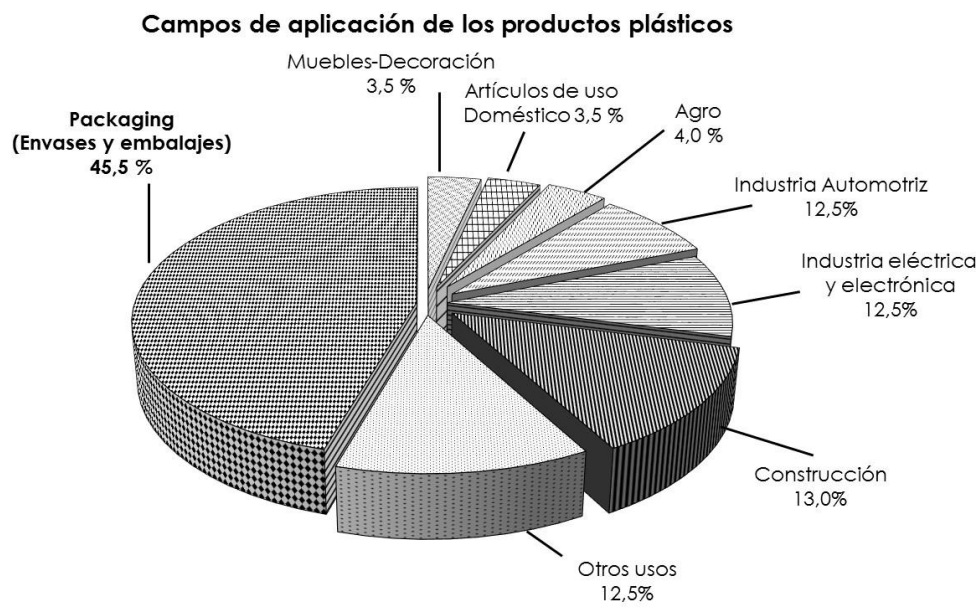


Figura 1.1. Campos de aplicación de los plásticos en Argentina. La industria de envases y embalajes es la rama de mayor producción. Cámara Argentina de la Industria Plástica (CAIP), 2017.

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) se define polímero biodegradable como aquel polímero susceptible a degradación mediante actividad biológica, con disminución de su peso molecular. (<https://goldbook.iupac.org/html/B/BT07169.html>)

Los polímeros biodegradables se dividen generalmente en tres grupos según su origen, naturales, sintéticos y microbianos. Los polímeros de origen sintético, como los poliésteres, las poliamidas y los poliuretanos, ofrecen ventajas frente a los polímeros naturales por ser versátiles con un amplio espectro de aplicaciones, teniendo una capacidad para adaptar sus propiedades mecánicas y alterar su velocidad de degradación según la necesidad. Por otro lado, los polímeros naturales, como la celulosa, el almidón y las proteínas, son atractivos debido a su alta biodegradabilidad, pero presentan algunas desventajas como la variación de lote a lote y en general su alta hidrofiliidad. Por último, los de origen microbiano (polihidroxicanoatos) son poliésteres sintetizados intracelularmente por bacterias y poseen propiedades similares a las poliolefinas pero son en general de muy alto costo.

Hay varios factores que influyen en la biodegradabilidad de un polímero. Sus características (estructura química, peso molecular, temperatura de transición vítrea, cristalinidad, grupos

funcionales presentes, solubilidad, humedad, capacidad de adsorción de agua) determinan qué microorganismos o consorcios microbianos son capaces de degradarlos, ya que los mismos deben poseer enzimas y rutas metabólicas específicas para su asimilación. Además, la velocidad y porcentaje de biodegradabilidad de un material dependen de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de biodegradación (condiciones ambientales). Dentro de los polímeros biodegradables que han sido investigados en la literatura, el almidón es uno de los más estudiados dado que además de ser biodegradable es compostable, bio basado y de bajo costo.

1.1.2 Almidón nativo

1.1.2.1 Generalidades

El almidón es un polímero natural, renovable y biodegradable producido por muchas plantas como fuente de energía almacenada. Es la principal reserva de carbohidratos en los tubérculos de plantas y en el endospermo de semillas, y se encuentra en raíces de plantas, tallos, semillas de cultivos y cultivos básicos como arroz, maíz, trigo, mandioca y papa (Buléon, Colonna y col. 1998).

Industrialmente, el almidón se extrae y se refina mediante molienda húmeda, tamizado y secado. Luego de su extracción, se presenta como un polvo blanco sin sabor e inodoro, similar a la harina y poco soluble en agua fría. Este polvo llamado almidón nativo consiste en gránulos microscópicos con diámetros dependiendo del origen botánico, que van desde 2 μm (para trigo y arroz) hasta 100 μm (para papa), y con una densidad alrededor de 1.5 g/cm^3 (Dufresne 2014).

El almidón es muy utilizado en la industria de los alimentos y provee entre el 70-80 % de las calorías consumidas por el hombre en todo el mundo. Aunado a su valor nutritivo, ya sea en su estado nativo o modificado, puede ser usado para afectar las propiedades de muchos alimentos. Por ejemplo, los almidones comerciales obtenidos del maíz, trigo, varios tipos de arroz y tubérculos como la papa, batata y mandioca pueden utilizarse como espesantes, adhesivos estabilizantes, texturizantes entre muchas otras aplicaciones. El almidón y todos sus productos

derivados son muy importantes en la industria textil y del papel. Las características físicas y químicas del almidón lo distinguen de todos los otros hidratos de carbono.

1.1.2.2 Estructura química

Independientemente del origen botánico, el almidón es un polisacárido constituido básicamente por la unión de moléculas de azúcar de 6 carbonos, D-glucosa, comúnmente conocidas como el “bloque estructural” del almidón. La estructura del monosacárido D-glucosa puede ser representada como una cadena abierta o en forma de anillo como se ve en las Figuras 1.2 y 1.3, respectivamente. La configuración anillo es conocida como piranosa o también D-glucanopiranosa. El anillo de piranosa es el más estable termodinámicamente.

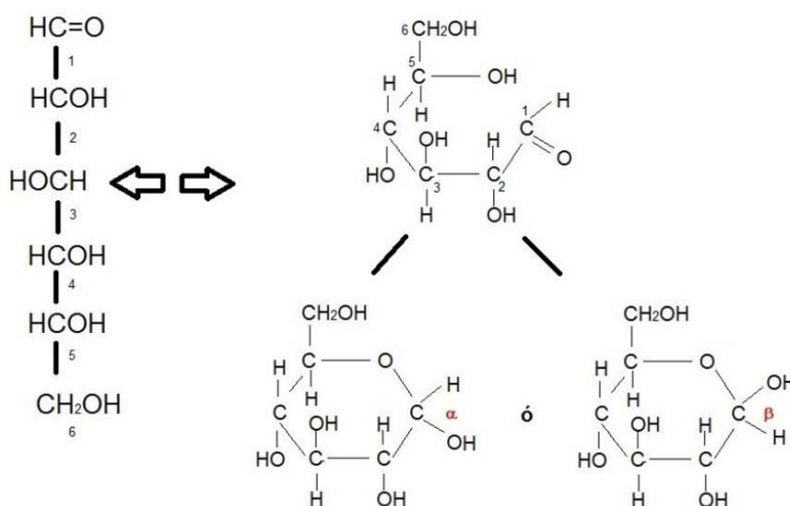


Figura 1.2. Estructuras de la D-glucosa como cadena abierta y como anillo Piranosa. El anillo D-glucanopiranosa puede tener configuración α o β .

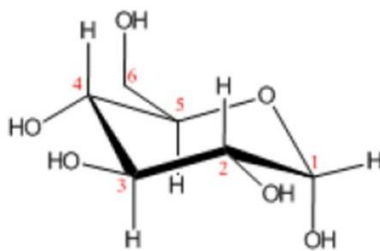


Figura 1.3. Otra forma de representar la alfa-D-glucanopiranosa.

Las moléculas D-glucanopiranosas están unidas entre sí por enlaces glucosídicos alfa-1, 4 y alfa-1, 6 (Figura 1.5). Para formar estos enlaces, el carbono 1 de la molécula reacciona con el carbono número 4 o el carbono número 6 de una molécula adyacente (Figura 1.4). El grupo aldehído del final de la molécula de almidón está siempre libre, es por esto que toda molécula de almidón tendrá siempre un final de molécula reductor.

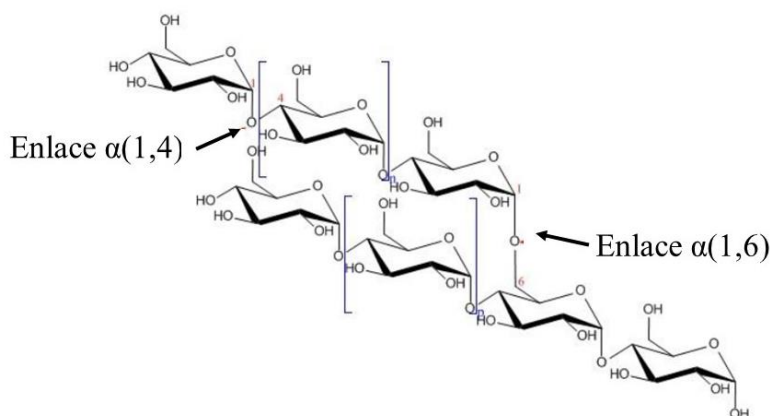


Figura 1.4. Enlaces glucosídicos alfa 1,4 y alfa 1,6.

Los enlaces glucosídicos en el almidón son siempre de configuración tipo alfa (α). La formación de este enlace es determinada por la orientación del grupo hidroxilo OH del carbono C1 del anillo de piranosa (Figura 1.2). El enlace alfa permite a las moléculas de almidón formar estructuras helicoidales. Para ilustrar la importancia de este tipo de enlace, se compara al almidón con la celulosa, que es un polímero con β -1,4 enlaces entre subunidades. Esta diferencia que parece pequeña, es grande en cuanto se observa la configuración estructural de ambas moléculas, las propiedades fisicoquímicas y susceptibilidad a ciertas enzimas. Gracias a esta configuración β , la celulosa forma una estructura laminar en forma de cinta mientras que la molécula de almidón es generalmente helicoidal. La configuración alfa y la geometría helicoidal del almidón contribuye a propiedades únicas y de digestibilidad enzimática. La molécula de almidón puede ser hidrolizada por la enzima amilasa, conocida como enzima de "división de la fécula". Por el contrario, debido a los enlaces beta-1,4, la celulosa no es susceptible a las enzimas amilasas, es por esto que la celulosa no puede ser digerida por la mayoría de los animales (Kulp, 1975).

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

Los granos de almidón consisten principalmente de dos macromoléculas glucosídicas llamadas amilosa y amilopectina. La amilosa es una molécula lineal donde las unidades de glucosa se unen a partir de enlaces glucosídicos alfa-1,4. La amilopectina es una macromolécula altamente ramificada compuesta de segmentos de glucosa unidos con enlaces alfa-1,4 conectados por enlaces glucosídicos alfa-1,6 cada aproximadamente 22 unidades de glucosa (Le Corre, Bras y col. 2010). Estas diferencias estructurales contribuyen a diferencias significantes en las propiedades y funcionalidades del almidón (Cano, Jiménez y col. 2014, Ji, Yu y col. 2017).

Las características más importantes de la amilosa y de la amilopectina se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Características de la amilosa y la amilopectina.

Características	Amilosa	Amilopectina
Forma de la molécula	Lineal	Ramificada
Enlaces	alfa-1,4	alfa-1,4 y alfa-1,6
Peso molecular	< 0,5 millones	50-500 millones
Películas	Resistentes	Débiles
Formación del gel	Firme	Muy lenta o no formada
Coloración con Yodo	Azul	Purpura

Tomadas de Ref. (McGrance, Cornell y col. 1998, Mali, Grossmann y col. 2006, Kim, Park y col. 2015)

La amilosa es esencialmente un polímero lineal compuesto de D-glucanopiranosas con enlaces alfa-1,4. (Figura 1.5). Si bien normalmente se muestra como una estructura de cadena lineal por mayor simplicidad, la amilosa en algunas ocasiones toma la forma helicoidal (una cadena lineal enrollada como una helicoide). El interior de la hélice contiene átomos de hidrógeno y es por lo tanto hidrofóbica, lo que le permite a la amilosa formar un tipo de complejo clatrato con ácidos grasos libres, con los componentes de ácidos grasos de los glicéridos, algunos alcoholes y con el yodo. Estos complejos de amilosa con grasas y emulsificantes de alimentos como mono y di-glicéridos pueden modificar la temperatura de gelatinización, alterar el perfil de viscosidad y textura de la pasta resultante y limitar la retrogradación. Otro atributo de la amilosa es la habilidad para formar gel durante la

gelatinización. El almidón de maíz, arroz y los de alto contenido de amilosa, son usualmente considerados almidones gelificantes.

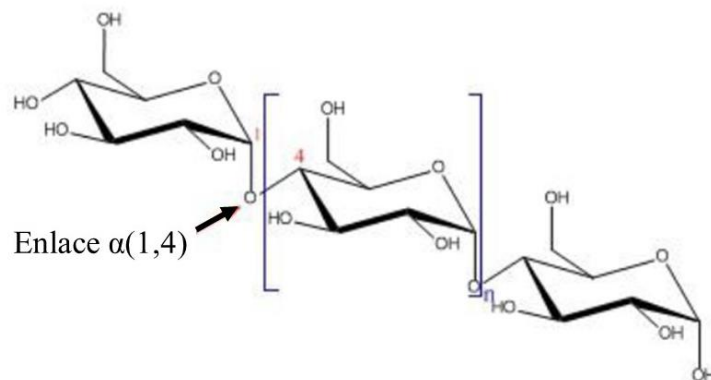


Figura 1.5. estructura química de la amilosa.

La amilopectina es la molécula predominante en gran cantidad de almidones y es un polímero ramificado con un peso molecular mucho mayor que el de la amilosa. Está compuesta de segmentos de glucosa unidos con enlaces alfa-1,4 conectados por los puntos de ramificación alfa-1,6. Se estima que cerca del 4-6 % de los enlaces de la amilopectina son alfa-1,6 (Figura 1.6).

Este número de enlaces puede parecer pequeño, pero se traduce en un promedio de cerca de 20000 ramas cortas por molécula. Un estudio sugiere una distribución bimodal de las cadenas de polímero, llamadas cadenas largas y cortas. Las cadenas cortas tienen un grado de polimerización de 15, mientras que las largas de 45 (Bertolini, 2010.) El comportamiento de las cadenas ramificadas de la amilopectina es similar al de la cadena de amilosa, es decir, estas porciones de cadena pueden ser helicoidales.

La macromolécula de amilopectina ha sido esquematizada por varios modelos. La hipótesis más común es la propuesta en el año 1972 por Kainuma y col (Kainuma and French 1972), con el modelo de "cluster" (Figura 1.7).

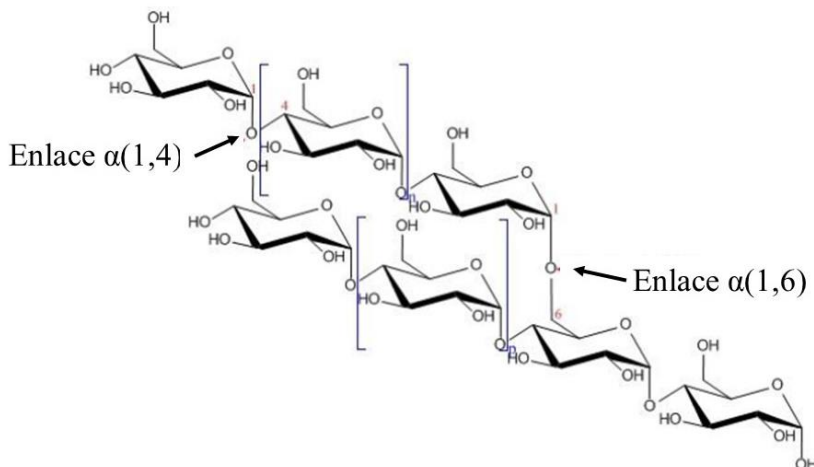


Figura 1.6. Estructura química de la amilopectina.

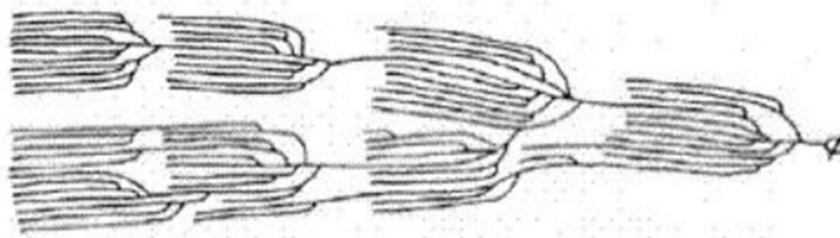


Figura 1.7. Representación esquemática de la amilopectina (Kainuma y col. 1972).

Dada la naturaleza de la ramificación de la amilopectina y el tamaño de molécula, sus propiedades difieren de las de la amilosa. En particular, la retrogradación de la amilopectina es más lenta que la de la amilosa, y la formación de gel puede retardarse o incluso no ocurrir. La pasta que se forma al tratar de gelificar un almidón compuesto esencialmente de amilopectina (almidón ceroso o waxy) es de textura cohesiva (Hsieh, Liu y col. 2019).

La relación amilosa y amilopectina de un almidón es un punto muy importante a considerar considerando la función del almidón en los alimentos, ya que afecta la arquitectura del gránulo, la gelatinización, los perfiles de la pasta que se forma y sus atributos de textura.

Hoy en día, gracias a diversas técnicas en biología molecular, es posible obtener almidones de distintas fuentes de plantas híbridas variando las relaciones de estas dos moléculas. Los contenidos aproximados de amilosa y amilopectina de los diferentes tipos de almidones más utilizados se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Contenido de amilosa y amilopectina de los almidones más usuales.

Tipo de almidón	Contenido de amilosa (% p/p)	Contenido de amilopectina (% p/p)
Grano de maíz	25	75
Maíz ceroso (Waxy)	<1	>99
Mandioca	17	83
Papa	20	80
Maíz de alta amilosa	55-70	30-45 (o menos)
Trigo	25	75
Arroz	19	81

1.1.2.3 Estructura cristalina

El modelo predominante para la estructura del almidón es multi-escala y consiste en el grano de almidón (2-100 μm) donde se encuentran los anillos de crecimiento (120-500 nm) compuestos por bloques (20-50 nm) formados por lamelas amorfas y cristalinas (9 nm) que contienen las cadenas de amilosa y amilopectina, las cuales, a su vez, están formadas por unidades glucosilas (0,3 nm) (Le Corre y Angellier-Coussy 2014).

Los almidones nativos contienen entre un 15% y 45 % de material cristalino (Copeland, Blazek y col. 2009). Las regiones cristalinas de las lamelas del almidón consisten principalmente en cadenas laterales de amilopectina, las cuales se encuentran empaquetadas en diferentes polimorfismos y contienen diferente contenido de agua en el grano de almidón nativo (Vermeulen, Goderis y col. 2004, Vanier, El Halal y col. 2017). La Figura 1.9 muestra un esquema de la estructura multi-escala del almidón donde se observa la doble hélice de amilopectina presente en las lamelas cristalinas.

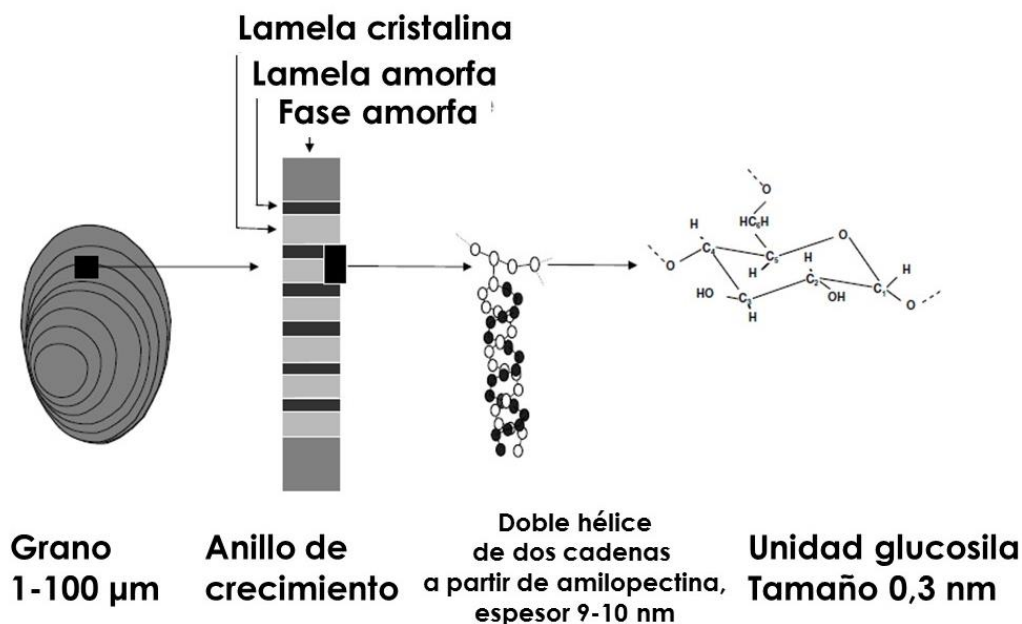


Figura 1.8. Representación esquemática de los diferentes niveles de estructura del grano de almidón nativo.

Según su estructura cristalina, el almidón nativo puede ser categorizado en tres diferentes polimorfismos referidos como A, B o C. En general la estructura tipo A es característica de los almidones de cereales, mientras que el tipo B es típico de los almidones de papa y los ricos en amilosa. La estructura tipo C es una mezcla de los polimorfos A y B, y es común encontrarla en los rizomas y algunas semillas de leguminosas (Dufresne 2014). La estructura cristalina tipo A está formada por cadenas laterales cortas de amilopectina y puntos ramificados cerrados, conduciendo a una estructura relativamente compacta y de bajo contenido de agua. El empaquetamiento de las dobles hélices es ortorrómbico. La estructura cristalina tipo B consiste en cadenas laterales largas de amilopectina y puntos de ramificación distantes, conduciendo a una estructura más abierta, conteniendo una cavidad central (donde se ubican las moléculas de agua) rodeada por seis dobles hélices en una disposición hexagonal (Buléon, Véronèse y col. 2007, Kim, Park y col. 2015, Vanier, El Halal y col. 2017) (Figura 1.9).

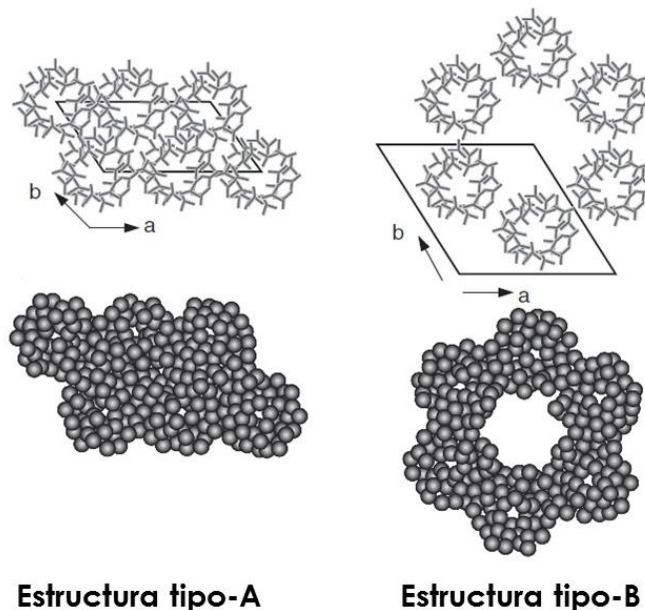


Figura 1.9. Arreglo espacial de la estructura cristalina del almidón tipo-A y tipo-B (Buléon, Véronèse y col. 2007).

Esta estructura semicristalina que presenta el grano almidón nativo puede ser parcial o completamente destruida durante su procesamiento, debido a la fusión de la estructura de grano. Dependiendo de las condiciones de procesamiento y/o de almacenamiento, la mezcla amorfa de almidón puede recristalizar en varios tipos de estructuras. Debido a la capacidad única que tiene la amilosa de formar complejos con una variedad de moléculas (iodo, alcoholes, lípidos), el almidón puede recristalizar en una nueva estructura llamada tipo-V (Buléon, Véronèse y col. 2007). En comparación con el empaquetamiento de las doble hélice en las estructuras tipo-A y tipo-B, la estructura tipo-V tiene una cavidad relativamente grande, la cual se cree que contiene la componente acomplejada (van Soest, Hullemann y col. 1996).

1.1.2.4 Ventajas y desventajas del almidón

Como se mencionó previamente el almidón es un recurso natural de bajo costo, que puede obtenerse de diferentes fuentes y que además tiene la capacidad para formar películas (Ogunsona, Ojogbo y col. 2018, Thakur, Pristijono y col. 2019). En particular, nuestro País es un

gran productor de mandioca y de su fécula. En Argentina existe una superficie implantada de mandioca de 35 mil hectáreas en la región del Noreste (NEA), y un 70 % de ellas se encuentran en Misiones. La Cooperativa Agrícola e Industrial San Alberto LTD (proveedora de todos los almidones utilizados en esta Tesis), ubicada en Puerto Rico, provincia de Misiones, tiene una capacidad instalada de 250 toneladas de mandioca por día, que equivalen a más de 5.000 toneladas de fécula por año.

Sin embargo, a pesar de todas las ventajas mencionadas, el almidón presenta grandes desventajas que limitan su aplicación en el sector de envases y recubrimientos. El mayor inconveniente que presenta es su alto carácter hidrofílico, debido a que su estructura cuenta con tres grupos hidroxilos por unidad de anhidroglucosa. Adicionalmente, los fuertes enlaces de hidrogeno mantienen juntas las cadenas de almidón causando que los granos no se solubilizan en agua fría. Esta naturaleza hidrofílica conduce a que el almidón pueda absorber más o menos agua dependiendo en la humedad atmosférica relativa (RH) (Ribba, Garcia y col. 2017). Por ende, los materiales basados en almidón presentan alta sensibilidad a la humedad. Esta característica provoca la incompatibilidad del almidón con varios polímeros hidrófobos (Fourati, Tarrés y col. 2018, Khalid, Yu y col. 2018, Qiao, Li y col. 2018). Por último, debido a que las interacciones internas y la morfología del almidón pueden ser modificadas por las moléculas de agua, los materiales a base de almidón presentan un comportamiento mecánico deficiente y una alta permeabilidad al vapor de agua respecto de los materiales de plástico convencionales.

Para mejorar las limitaciones del almidón, se han evaluado diferentes recursos como su modificación química y/o física, en particular, eterificándolo o entrecruzándolo, adicionándole diferentes tipos de cargas (nano y micropartículas), o mezclándolo con polímeros hidrófobos y con mayor resistencia mecánica (Zhou, Tong y col. 2016, Chen, Yu y col. 2019, Garalde, Thipmanee y col. 2019, Silva, Oliveira y col. 2019).

1.1.3 Almidones modificados

Considerando las desventajas del almidón nativo, surgen como alternativa los almidones modificados, tanto para su reemplazo como para producir materiales a partir de la mezcla entre ellos, generando por ejemplo, productos con mayor resistencia mecánica y/o al agua.

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

Los almidones modificados se dividen en dos clases: los modificados físicamente y los modificados químicamente. Dentro de los primeros, se encuentran los almidones pregelatinizados y los llamados etiqueta limpia. Los modificados químicamente incluyen almidones oxidados, entrecruzados (acetilados, propilados), depolimerizados (vía ácida, pirolisis, enzimáticamente) y sustituidos (estabilizados, OSA (anhídrido octenil succínico)). En la tabla 1.3 se detallan algunas características de cada uno de ellos.

Tabla 1.3. Clasificación de almidones modificados.

Almidones modificados físicamente	Pregelatinizados	Los granos son hinchados previamente para maximizar la absorción de agua. Dispersables en agua fría.
	Etiqueta limpia	Modificación de la estructura cristalina del grano mediante procesos físicos, sin utilización de reactivos químicos. Aumento de estabilidad térmica y mecánica
Almidones modificados químicamente	Oxidados	Se produce por reacción química realizada bajo condiciones controladas de pH, temperatura y tiempo, Disminuye la retrogradación.
	Entrecruzados	Reduce sensibilidad a altas temperaturas, incrementa resistencia mecánica. <u>Acetilados:</u> introducción de grupos acetil. Reducción de la temperatura de gelatinización, aumento en la solubilidad Hidroxiropilados: Introducción de grupos hidroxipropilos. Ralentiza la retrogradación, disminuye temperatura de gelatinización
	Depolimerizados	Disminuye el tamaño de la molécula. <u>Vía ácida:</u> almidones con baja viscosidad en caliente. <u>Pirolisis:</u> Dextrinización. Se obtienen fracciones con mayor adhesividad. <u>Enzimática:</u> maltodextrinas. Productos solubles en agua fría de composición controlable
	Sustituidos	Se acopla a la molécula un grupo químico con funcionalidad específica. Reduce temperatura de gelatinización, aumenta la capacidad de absorción de agua.

Dentro de los almidones modificados, el almidón carboximetilado y el hidrolizado son productos ampliamente usados en el desarrollo de materiales termoplásticos con aplicaciones industriales (Masina, Choonara y col. 2017, Pratiwi, Faridah y col. 2018). Bajo este contexto, en este trabajo de Tesis se utilizó almidón carboximetilado (dentro de los sustituidos) y almidón hidrolizado (dentro de los depolimerizados) como estrategia para la obtención de materiales con propiedades diferentes respecto de aquellos obtenidos a partir del almidón nativo.

1.1.3.1 Almidón carboximetilado

La carboximetilación es un proceso de esterificación simple que consiste en la sustitución de los grupos hidroxilos del almidón por grupos carboximetilos aniónicos, a través de la reacción del almidón nativo con ácido monocloroacético en un medio básico (Milotskyi, Bliard y col. 2018). En la figura 1.10 se muestra la estructura química del almidón con un grupo hidroxilo sustituido por uno carboxilo.

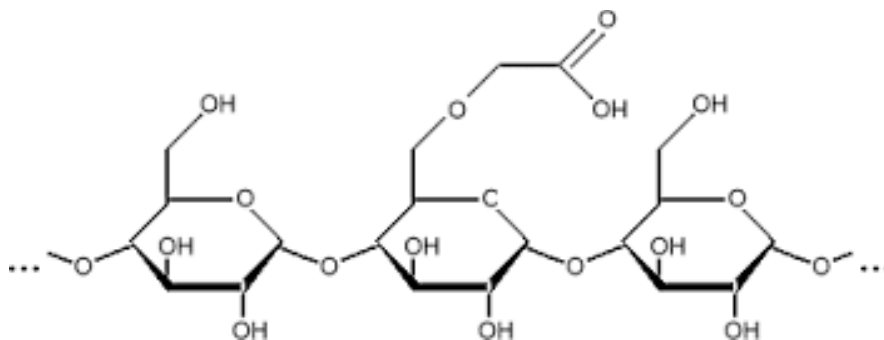


Figura 1.10. Estructura química del almidón carboximetilado.

La cantidad de grupos carboximetilos formados se indica a través del grado de sustitución (DS), que se define como el número promedio de sustituyentes por unidad de anhidroglucosa (AGU) de la unidad monomérica del almidón. Cada AGU contiene tres grupos hidroxilos, por lo tanto el DS puede variar entre 0 y 3 (Tijssen, Kolk y col. 2001). Debido a su gran solubilidad en agua fría, los almidones carboximetilados son ampliamente utilizados en la industria de alimentos.

1.1.3.2 Almidón hidrolizado

El almidón hidrolizado se caracteriza por ser un polímero de menor viscosidad y peso molecular que el almidón nativo y con una cantidad considerable de cadenas con grupos OH terminales. La química del proceso de conversión consiste en la hidrólisis de los enlaces glucosídicos alfa-1,4 y alfa-1,6 catalizada por ácidos. Por razones de orden estérico, el enlace glucosídico es más fácilmente accesible en los enlaces dentro del ciclo. Por otra parte, de acuerdo con Wolfrom y col. (Wolfrom M L 1963) y Banks y col. (Banks, Greenwood y col. 1973), el corte será más fácil en el enlace alfa-1,4 que en el enlace alfa-1,6. La Figura 1.11 muestra el mecanismo de reacción de hidrólisis ácida en los enlaces alfa-1,4 del almidón de acuerdo a lo reportado por Bemiller (Bemiller 1965). La ruptura entre los ciclos se produce en las regiones amorfas, ya que las cristalinas son demasiado ordenadas para permitir que un ácido esté lo suficientemente cerca para romper el vínculo glucosídico. Así, una vez que la hidrólisis ácida es completa, queda un residuo cristalino.

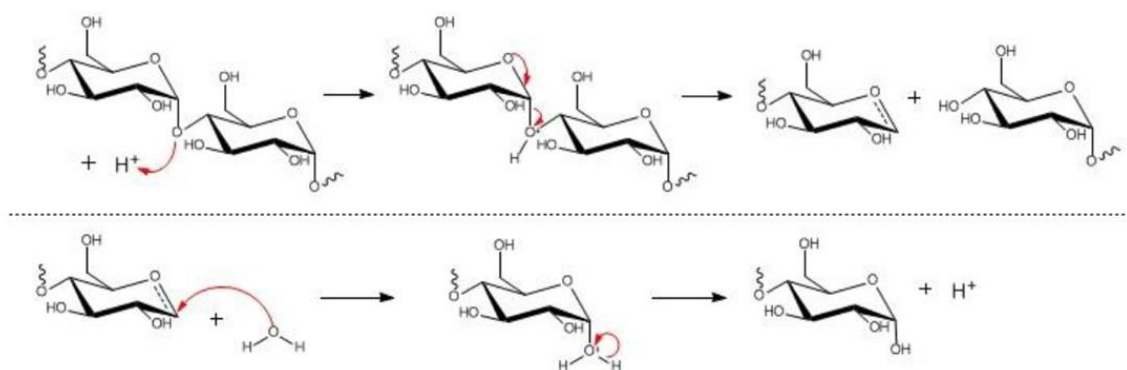


Figura 1.11. Mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida sobre los enlaces alfa (1,4) del almidón – (Bemiller, 1965).

El almidón convertido por ácidos es producido comercialmente por la adición controlada de un ácido a una mezcla de almidón con agitación y temperatura controlada desde 25 °C hasta unos pocos grados por debajo de la temperatura de gelatinización del almidón tratado, hasta que se obtiene el grado de hidrolización apropiado. Luego, el ácido se neutraliza y los

gránulos de almidón hidrolizados son recuperados por filtración. Los ácidos sulfúricos y clorhídricos son los más comúnmente utilizados en este tipo de hidrólisis.

1.1.4 Polímeros biodegradables utilizados en mezclas con almidón

Los polímeros biodegradables más utilizados en mezclas con almidón para el desarrollo de películas han sido el ácido poliláctico (PLA) (Muller, González-Martínez y col. 2017, del Rosario Salazar-Sánchez, Campo-Eraza y col. 2019) y el acetato de polivinilo (PVA). Sin embargo, en mezclas con almidón, estos polímeros presentan desventajas que limitan el rango de aplicaciones de los materiales. El PLA es frágil y rígido y puede degradar durante su procesamiento debido a su baja estabilidad térmica. Por otro lado, la temperatura de transición vítrea del PVA es ~ 30 °C, por lo que a temperaturas cercanas a temperatura ambiente puede presentar problemas. Otra desventaja del PVA para la formación de películas con el almidón es su alta hidrofiliidad.

En los últimos años se han utilizado mezclas del almidón y poli(butilén adipato co tereftalato) (PBAT) (Fourati, Tarrés y col. 2018, Nunes, Marinho y col. 2018, Pattanayaiying, Sane y col. 2019). El PBAT es un polímero prometedor en el desarrollo de películas biodegradables debido a que es un copoliéster flexible obtenido de fuentes petroquímicas que puede ser degradado por enzimas de origen natural.

A continuación, se describe la estructura química y las propiedades más importantes del PBAT.

1.1.4.1 Poli(butilén adipato co tereftalato) (PBAT)

El Poli(Butilén Adipato-co-Tereftalato) (PBAT) es un copoliéster alifático aromático, derivado principalmente de 1,4-butanodiol, ácido adípico y ácido tereftálico. Su estructura química está formada por un segmento flexible conformado por unidades repetitivas de butilén adipato (BA) y un segmento rígido compuesto por unidades de butilén tereftalato (BT) (Figura 1.12). La parte alifática (segmento BA) es responsable de su biodegradabilidad, mientras que la parte aromática (segmento BT) proporciona sus buenas propiedades mecánicas (Witt, Müller y col. 1995).

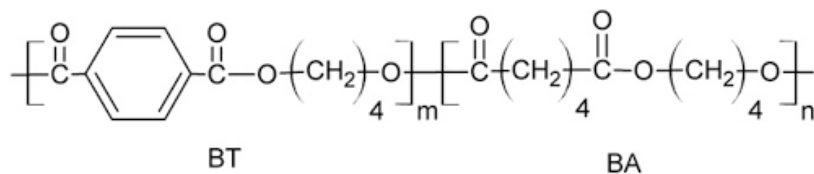


Figura 1.12. Estructura química del Poli(Butilén Adipato-co-Tereftalato) (PBAT). BT: segmento rígido. BA: segmento flexible.

En el año 1995, Witt y col. (Witt, Müller y col. 1995) reportaron la síntesis del PBAT por policondensación, presentándolo como un nuevo polímero biodegradable con propiedades mecánicas y térmicas apropiadas. A partir del año 1998 es comercializado por BASF bajo el nombre de ECOFLEX® y es considerado un copoliéster biodegradable por las agencias *European Standard DIN EM 13432*, *American Certification System of Biodegradable Products Institute*, y por la certificación japonesa *GeenPla Standard* (BASF, 2009). En la tabla 1.4 se exhiben algunas de sus propiedades.

Tabla 1.4. Propiedades del PBAT.

Propiedades	PBAT
Temperatura de fusión (°C)	100-120
Temperatura de transición vítrea (°C)	-30
Temperatura inicial de descomposición (°C)	280
Resistencia máxima a la tracción (N/mm ²)	35-40
Elongación (%)	570-710
Densidad (g/cm ³)	1,2-1,5
Solubilidad en agua	Insoluble

Fuente: Basf, 2003

1.2. PELÍCULAS BIODEGRADABLES DE BASE ALMIDON

En esta sección se describen los conceptos relevantes acerca de películas biodegradables a base de almidón, y se detallan los componentes y métodos de fabricación utilizados en el trabajo de Tesis.

1.2.1 Generalidades

Las películas biodegradables pueden definirse como una o varias láminas de espesor delgado que pueden ser degradadas mediante actividad biológica y además pueden actuar como barrera selectiva a gases y vapor de agua. Pueden emplearse en contacto directo con un alimento como un envase primario, o en envases secundarios o terciarios.

Los primeros antecedentes en la elaboración de películas biodegradables a base de almidón fueron a partir de la técnica de evaporación de solvente (casting), la cual es una metodología utilizada principalmente en escala laboratorio y considerada de alto consumo energético (Versino, Lopez y col. 2016). Bajo este contexto, en los últimos años se han realizado grandes esfuerzos para el desarrollo de materiales de almidón mediante procesamientos acordes con los empleados por la industria de los plásticos, como la extrusión seguida de calandrado o soplado ó mediante inyección

En particular, en este trabajo de Tesis se desarrollaron películas por el método de evaporación de solvente y por la técnica de extrusión seguida por termo-compresión o calandrado, y se utilizaron diferentes componentes como plastificantes, reticulantes y compatibilizantes, que se describen a continuación.

1.2.2 Plastificantes

El almidón nativo, por sí mismo, no es un material termoplástico debido a que su pirolisis ocurre antes del punto de fusión de las regiones cristalinas (Versino, Lopez y col. 2016). Por lo tanto, para que sea posible fundirlo y procesarlo mediante el equipamiento usualmente utilizado para plásticos convencionales, es necesario la adición de plastificantes. Los plastificantes son moléculas pequeñas cuya función es penetrar entre las cadenas del almidón generando un aumento del volumen libre. Este aumento en el volumen libre reduce la interacción intermolecular entre las cadenas poliméricas adyacentes permitiendo que puedan desplazarse entre sí con mayor facilidad y, por lo tanto, conduciendo a un aumento en la flexibilidad del material (García, Martino y col. 2000).

Para evitar el agrietamiento de las películas durante su manipuleo y almacenamiento, el plastificante utilizado debe ser polar, hidrofílico y compatible con el polímero formador de película (Pushpadass, Marx y col. 2008). Por otro lado, su efectividad dependerá de las diferencias en sus grupos hidroxilos, así como de la similitud en la estructura y conformación con las unidades D-glucanopiranosas del almidón (Pushpadass, Marx, & Hanna, 2008). Los plastificantes más comunes para procesar el almidón son los polioles, siendo el glicerol y el sorbitol los de más frecuente uso (Colivet and Carvalho 2017, Ochoa-Yepes, Di Giogio y col. 2019, Santana, de Carvalho Costa y col. 2019). En particular, el glicerol posee mayor afinidad al agua que el sorbitol (Mali, Grossmann y col. 2008) y resulta más efectivo en su rol de plastificante en películas de almidón. Adicionalmente, el empleo del sorbitol como plastificante del almidón está limitado por su tendencia a migrar a la superficie y por su alta recristalización a lo largo del tiempo, lo que conduce a una pérdida de homogeneidad en los materiales, volviéndolos frágiles (Li and Huneault 2011). Por otro lado, se ha demostrado que el agua también actúa como plastificante, dependiendo de la concentración empleada (Chang, Cheah y col. 2000, Manoel, Claro y col. 2017). Sin embargo, para muchas aplicaciones son de preferencia los plastificantes de mayor punto de ebullición debido a que mejoran la estabilidad térmica y la resistencia al agua (Li and Huneault 2011). Un mayor punto de ebullición puede prevenir la evaporación del plastificante durante el procesamiento y/o secado. En este sentido, los dos plastificantes usados en esta Tesis, agua ($T_{\text{ebullición}} = 100\text{ °C}$) y glicerol ($T_{\text{ebullición}} = 290\text{ °C}$), tendrán diferente efecto plastificante cuando se procese el almidón a temperaturas superiores a los 100 °C y menores a 290 °C (proceso de extrusión).

1.2.2.1 Influencia de la concentración de plastificante

La naturaleza y la concentración del plastificante gobiernan, en gran medida, las propiedades mecánicas y reológicas de las películas de almidón. El rol del plastificante es brindarle flexibilidad al material, mejorar su respuesta mecánica y, desde el punto de vista termodinámico, disminuir la temperatura de transición vítrea (T_g). Sin embargo, se ha demostrado que cuando el contenido de glicerol es agregado en pequeñas concentraciones (generalmente $< 15\%$) muestra un efecto antiplastificante en algunos materiales poliméricos, con disminuciones en la deformación a rotura (ϵ_R) y en la tensión a rotura (σ_R) y en la T_g (Lourdin, Bizot y col. 1997, Mali, Grossmann y col. 2008). En particular, para evitar el efecto

antiplastificante en materiales de almidón, el porcentaje de glicerol utilizado debe ser mayor o igual al 20 % (Lourdin, Bizot y col. 1997), mientras que a partir de un 40 %, las películas se muestran altamente adhesivas y comienza a dificultarse su manipulación.

El glicerol y el sorbitol presentan características moleculares diferenciables que conducen a comportamientos diferentes en un material de almidón. Ambos son polioles similares, sin embargo, la molécula de glicerol es más pequeña (peso molecular $M_w = 92$) y tiene tres grupos hidroxilos, mientras que la molécula de sorbitol ($M_w = 182$) tiene seis grupos hidroxilos (Figura 1.13).

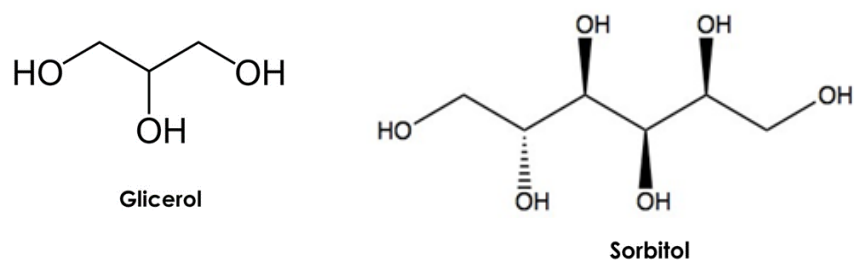


Figura 1.13. Estructura química del glicerol y del sorbitol.

1.2.3 Compatibilizantes y reticulantes

Los compatibilizantes pueden ser empleados para reducir la tensión interfacial causada por la diferencia en la polaridad entre polímeros que son incompatibles a nivel molecular, como por ejemplo, entre un polímero hidrofílico, como es el almidón, y uno hidrófobo, como el PBAT. Estos agentes deben tener dos o más grupos funcionales que puedan reaccionar y modificar al menos uno de los polímeros de la mezcla. Los compatibilizantes más comúnmente utilizados son el ácido cítrico, el anhídrido maléico y el ácido estearico (Raquez, Nabar y col. 2008, Olivato, Grossmann y col. 2012, Khanoonkon, Yoksan y col. 2016).

Por otro lado, otro problema que presentan las películas de almidón al utilizarse puro, es su alta retrogradación durante el tiempo de almacenamiento, la cual es usualmente acompañada por cambios físicos en las películas, como por ejemplo la migración de agua u otro plastificante y un importante aumento en el grado de cristalinidad, lo que involucra

significantes cambios en las propiedades mecánicas con el tiempo y por ende una marcada inestabilidad en las películas (Domene-López, Guillén y col. 2018). La reticulación surge como una estrategia que sirve para limitar la retrogradación del almidón en las películas y mejorar su rendimiento en algunas aplicaciones. Esta modificación química se produce a partir de la interacción de los grupos multifuncionales reactivos de los agentes reticulantes con los grupos hidroxilos del almidón (responsables de su hidrofiliidad y de la generación de nuevos enlaces químicos entre las cadenas moleculares del almidón), obteniéndose una red polimérica diferente. Al introducir grupos éster hidrofóbicos que sustituyen a los grupos hidroxilos del almidón, se reduce su carácter hidrofílico y puede prevenirse la retrogradación (Shi, Zhang y col. 2007, Zhou, Zhang y col. 2008, Ghanbarzadeh, Almasi y col. 2011).

De acuerdo con la literatura, algunos reticulantes utilizados con almidón son: ácido cítrico, glutaraldehído (Ramaraj 2007), ácido malónico (Ghosh Dastidar and Netravali 2012) ácido bórico y epíclorhidrina (Sreedhar, Sairam y col. 2005); siendo el ácido cítrico el más ampliamente empleado (Reddy and Yang 2010, Menzel, Olsson y col. 2013, Olsson, Menzel y col. 2013).

Con el objetivo de conservar las características de las películas (comestibles y no tóxicas), para su aplicación en la industria de alimentos, en este trabajo de Tesis se optó por el uso de ácido cítrico como agente reticulante en películas de almidón nativo de mandioca desarrolladas por el método de evaporación de solvente (casting).

En la siguiente sección se describen las principales características del ácido cítrico (empleado en esta Tesis como reticulante y compatibilizante y las del ácido esteárico empleado como compatibilizante en las mezclas de almidón y un polímero hidrofóbico (PBAT)).

1.2.3.1 Ácido cítrico como esterificante y reticulante

El ácido cítrico (AC) es un ácido policarboxílico no tóxico, de bajo costo y existente en una gran variedad de frutas, especialmente en cítricos como el limón y la lima. Debido a estas y otras ventajas se presenta como un potencial candidato en el papel de agente reticulante y/o esterificante en la conformación de películas de matriz almidón. Los grupos carboxilos del AC pueden formar enlaces de hidrogeno fuertes con los grupos hidroxilos de las moléculas del almidón, previniendo la retrogradación y recristalización (Ghanbarzadeh, Almasi y col. 2011), y

reduciendo la sensibilidad al agua y las propiedades de barrera a través de una reducción en el coeficiente de difusión y en el contenido de humedad de las películas (Olsson, Hedenqvist y col. 2013, Olsson, Menzel y col. 2013). El mecanismo de reacción para la reticulación es la conocida esterificación de Fischer entre los grupos ácido carboxílico del AC y los grupos hidroxilo en el almidón (Olsson, Menzel y col. 2013). En la figura 1.14 se muestra la estructura química del ácido cítrico ($C_6H_8O_7$).

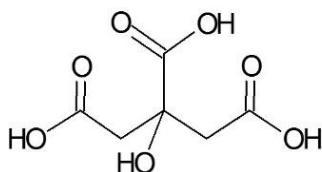


Figura 1.14. Estructura química del ácido cítrico ($C_6H_8O_7$).

1.2.3.2 Acido esteárico

El ácido esteárico (ácido octadecanoico) es uno de los ácidos grasos saturados más usado y proviene de varias grasas animales y vegetales y de aceites (Martins and Santana 2016). Su estructura química ($C_{18}H_{36}O_2$) se muestra en la Figura 1.15. Aunque posee una cadena hidrofóbica de carbono e hidrógeno, que lo hace insoluble al agua, es soluble en componentes apolares como el alcohol, cloroformo, etanol y éter. Sus aplicaciones son varias: agente lubricante, oxidante, ingrediente para ajustar el pH del jabón, componente en la fabricación de velas, entre otras. En los últimos años también se ha utilizado como agente esterificante o compatibilizante en el desarrollo de materiales de base almidón (Khanoonkon, Yoksan y col. 2016)

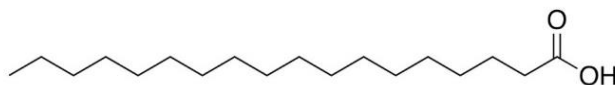


Figura 1.15. Estructura química del ácido esteárico.

1.2.4 Procesado del almidón

Las dos metodologías de procesamiento del almidón utilizadas en este trabajo de Tesis son evaporación de solvente (casting) y extrusión seguido de termo-compresión o calandrado. Ambas técnicas involucran el proceso de gelatinización del almidón que se describe a continuación.

1.2.4.1 Proceso de gelatinización

El procesamiento térmico de los materiales basados en almidón involucra múltiples reacciones físicas y químicas, como por ejemplo, difusión de agua, expansión de grano, descomposición, fusión y cristalización (Chen, Yu y col. 2007, Li, Liu y col. 2011). Entre las varias transiciones de fase que presenta el almidón, la gelatinización es particularmente muy relevante debido a que está íntimamente relacionada con todas las demás y es la base de la conversión del almidón en termoplástico. El concepto de gelatinización se refiere a la destrucción de la estructura cristalina en los granos de almidón (Atwell, Hood y col 1988). Es un proceso irreversible que incluye en un amplio sentido el hinchamiento de los granos, la fusión cristalina (pérdida de birrefringencia) y solubilización molecular (solubilización amilopectina/amilosa) (Liu, Xie y col. 2009). En primer lugar, se produce el hinchamiento de los granos de almidón debido a la absorción de moléculas de agua en su dominio amorfo. Esta etapa es reversible si la temperatura permanece baja (por debajo de la temperatura de gelatinización); sin embargo, si la temperatura excede la temperatura de gelatinización, la estructura del grano comienza a colapsar. Debido a su pequeño tamaño, las moléculas de agua difunden fácilmente a través de los grupos de amilopectina, rompiendo los enlaces hidrogeno y disociando efectivamente la amilosa de la amilopectina (Pelissari, Ferreira y col. 2019). En esta instancia se produce la lixiviación de la amilosa, quedando los granos hinchados enriquecidos en amilopectina (Figura 1.16). Luego, la amilosa y la amilopectina quedan redistribuidas en una fase continua para formar el gel.

Las películas de almidón son esencialmente amorfas pero pueden exhibir algún ordenamiento molecular si el proceso de ruptura de grano no es completo o si, dependiendo

de las condiciones de almacenamiento, la amilosa y amilopectina recrystalizan en el tiempo (retrogradación) (Pelissari, Ferreira y col. 2019).

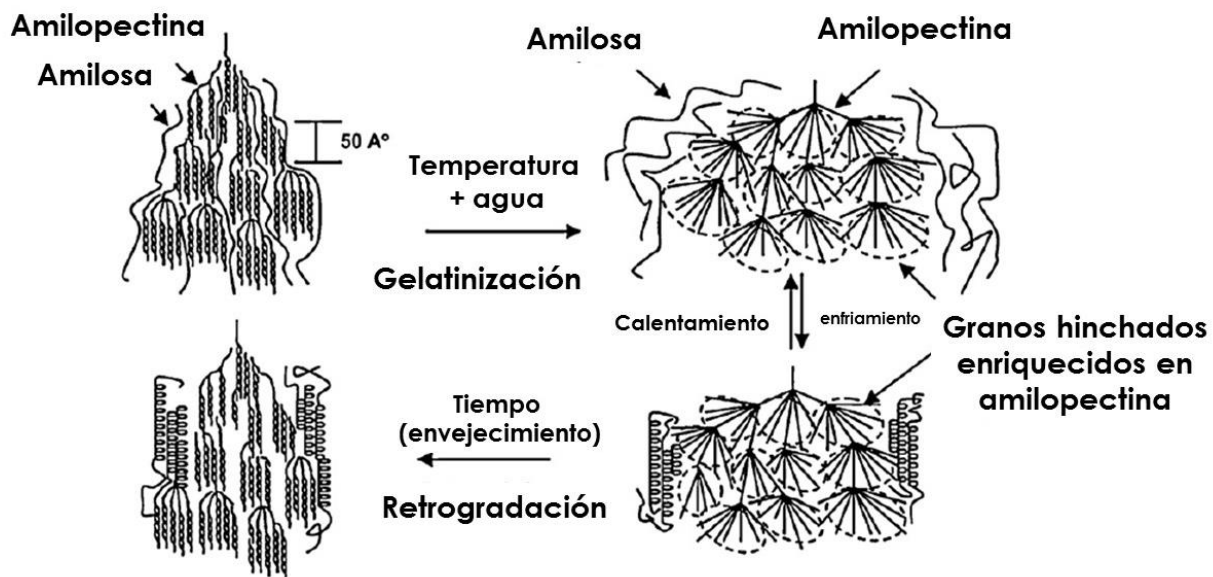


Figura 1.16. Representación esquemática de las transiciones de fase del almidón durante su procesamiento térmico y durante el envejecimiento: gelatinización y retrogradación (Liu, Xie y col. 2009).

El proceso de gelatinización se puede producir bajo dos condiciones diferentes: sin presencia de esfuerzos de corte (como en general ocurre en la técnica de evaporación de solvente) o en presencia de ellos (proceso de extrusión).

En el procesamiento del almidón por la técnica de evaporación de solvente (sin la presencia de esfuerzos de corte), la gelatinización es gobernada principalmente por el contenido de agua y las condiciones de temperatura (Liu, Xie y col. 2009). Para lograr una gelatinización completa, se necesita trabajar en exceso de agua. Wang y col. (Wang, Chiang y col. 1991) define el porcentaje de exceso de agua por encima del 63 %, indicando el requerimiento de una relación mínima de 14 moléculas de agua por cada unidad de anhidro glucosa. En estas condiciones, la gelatinización se inicia fundamentalmente con la penetración de las moléculas de agua en las regiones amorfas, produciendo el hinchamiento de los granos y la subsecuente disminución en la birrefringencia.

Por otro lado, la gelatinización se puede dar en condiciones de contenido de agua limitado pero con esfuerzos de corte como ocurre en el caso de la extrusión. En este caso, las fuerzas

de corte rompen los granos permitiendo una más rápida transferencia del agua al interior de las moléculas de almidón. Por lo tanto, durante la extrusión, la pérdida de cristalinidad no es causada por la penetración de las moléculas de agua sino por la ruptura mecánica de los enlaces moleculares debido al intenso campo de esfuerzos dentro de la extrusora.

A continuación, se describen los dos métodos de procesamiento del almidón utilizados en este trabajo de Tesis.

1.2.4.2 Método de evaporación de solvente (Casting)

La técnica de evaporación de solvente (casting) consiste básicamente en tres pasos: gelatinización del almidón a partir de una dispersión de almidón en agua calentada hasta una dada temperatura; volcado de la solución de almidón gelatinizado en una superficie adecuada (generalmente placas de plástico o vidrio) y proceso de evaporación del solvente en estufa (secado), hasta que la película es formada. El espesor de la película se define controlando la relación entre el peso de la suspensión filmogénica y el área de la placa. Las condiciones de secado (tiempo y temperatura) determinan las características de las películas y por ende su microestructura y propiedades (Versino, Lopez y col. 2016, Pelissari, Ferreira y col. 2019). A pesar de que el agua actúa como plastificante, las películas elaboradas por este método utilizando solamente agua como plastificante resultan frágiles y difíciles de manipular (García, Ribba y col. 2011). Por lo tanto, en esta técnica de fabricación es fundamental la incorporación de plastificantes.

Debido a que no es un proceso continuo, la técnica de evaporación de solvente, tiene varias limitaciones como, por ejemplo, que el tamaño y la cantidad de las películas producidas son acotados, los tiempos de procesamiento son largos y se produce eliminación de grandes volúmenes de solventes (debido a la baja concentración de sólido, que no excede el 10-12 % de la suspensión, en el solvente) (Versino, Lopez y col. 2016). Sin embargo, actualmente hay una gran cantidad de trabajos donde se utiliza esta tecnología debido a que está estrechamente relacionada con la aplicación de recubrimientos en diferentes superficies, como en papel, semillas y alimentos (Versino, Lopez y col. 2016).

1.2.4.3 Proceso de extrusión seguido de termo-compresión o calandrado

La ventaja más importante del proceso de extrusión es que es una técnica escalable de fácil traspaso al sector industrial ya que la industria plástica cuenta con el equipamiento necesario para procesar los plásticos convencionales utilizando esta metodología. Sin embargo, la extrusión de los materiales basados en almidón es mucho más compleja que la correspondiente a plásticos convencionales debido a sus diversas transiciones durante el procesamiento (Li, Liu y col. 2011). Por lo tanto, es de suma relevancia desarrollar un protocolo válido para procesar polímeros biodegradables, en particular el almidón, con este equipamiento.

El procesamiento del polímero consiste en una primera etapa donde se mezclan los componentes que se someten a la extrusión para luego ser sometido a un moldeado final.

Las extrusoras pueden ser de doble o simple tornillo. Generalmente consisten en un cañón o cilindro donde se ubica el/los tornillos y por donde fluye el material, que está dividido en zonas calefaccionadas, termocuplas que controlan la temperatura de cada zona, una tolva de alimentación y un cabezal que sujeta la boquilla por donde sale el material (Figura 1.17). La boquilla puede adaptarse de acuerdo al moldeo que se le desee hacer al material saliente. La extrusora tiene la ventaja de ser una excelente mezcladora, por lo tanto, es adecuada para procesar fluidos altamente viscosos como lo es el almidón gelatinizado (García, Famá y col. 2015).

La extrusión es un proceso energético eficiente que permite romper la estructura del grano a través de una combinación de altos esfuerzos de corte, temperatura y presión, conduciendo a una exitosa fusión del almidón. Durante la extrusión, el almidón sufre varias transformaciones estructurales significativas como la gelatinización, fusión y fragmentación. Los principales parámetros, como fuerzas de corte, tiempo de residencia y velocidad de corte que influyen en estas transformaciones, son definidos tanto por la geometría de la extrusora como por las variables de procesamiento tales como temperatura, velocidad de tornillo, composición del almidón a extrudir (relación amilosa/amilopectina) y contenido de humedad.

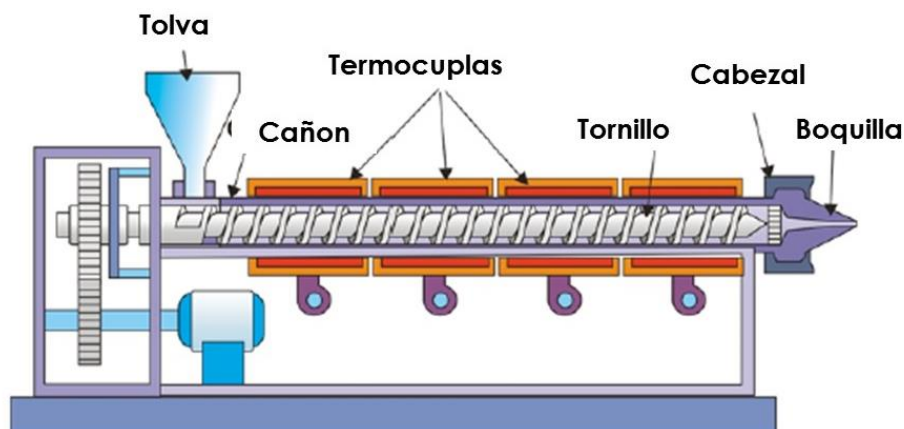


Figura 1.17. Representación esquemática de una extrusora (Tecnología de polímeros, M. Beltrán y A. Mansilla).

En general, en la extrusión del almidón el contenido de humedad está entre 12-16 % en base húmeda, siendo este porcentaje mucho menor que el necesario para que se produzca la gelatinización sin esfuerzos de corte (Lai and Kokini 1991). Además, el tiempo de residencia (20-200 s) es demasiado corto para que solamente el calor transforme al almidón. Como se mencionó antes, los altos esfuerzos de corte son los que rompen el grano de almidón acelerando la transferencia de agua hacia el interior de las moléculas poliméricas (Burros, Young y col. 1987). En este ambiente de contenido de agua limitado, las fuerzas de hinchamiento son mucho menos significativas, por lo que las cristalitas se funden a una temperatura mucho mayor que la temperatura de gelatinización en exceso de agua (Donovan 1979). Por lo tanto, en la extrusión existe simultáneamente una mezcla de cantidades pequeñas de estados gelatinizados y fundidos del almidón, así como fragmentación del mismo por los fuertes esfuerzos de corte que generan los tornillos.

Dentro de las diferentes técnicas para moldear un material luego de ser procesado por la técnica de extrusión, se encuentran la termo-compresión y el calandrado.

La técnica de termo-compresión consiste en prensar bajo condiciones de presión y temperatura pellets obtenidos peletizando el material resultante de la extrusión. La geometría de la prensa define el tamaño de la película a obtener, mientras que las condiciones de presión y temperatura definen el espesor de la película y su microestructura.

El calandrado es un proceso continuo a la extrusión, es decir, la calandra se acopla a la salida de la extrusora y el material es procesado y llevado a película en una etapa. La calandra consta de diferentes rodillos cilíndricos que reducen el espesor del material saliente de la extrusora, brindándole una forma final de lámina delgada. El ancho de la lámina depende de factores que involucran la extrusión, de la geometría de la calandra y de la presión y temperatura de los rodillos. La longitud de la lámina calandrada dependerá de la cantidad de material que se alimente a la extrusora.

Por último, cabe destacar que, a diferencia de la técnica de evaporación de solvente, la extrusión es un proceso continuo, de corto tiempo de producción, y por ende, fácilmente traspasable al sector industrial.

1.2.4.3-a Efecto del tipo y contenido de plastificante durante la extrusión

De acuerdo a lo discutido previamente, en el proceso de extrusión se utiliza una concentración mucho menor de agua que en el de evaporación de solvente, conduciendo a una disminución significativa en la plastificación del producto final.

Asimismo, durante el proceso de extrusión se emplean temperaturas mayores a 100 °C, por lo que parte del agua empleada es evaporada, convirtiéndose en un plastificante con comportamiento muy diferente al del glicerol ya que su concentración no puede controlarse a lo largo del proceso de extrusión.

1.2.4.3.-b Efecto de la velocidad de proceso en películas de almidón

La velocidad del proceso de extrusión está dada por la velocidad de tornillo. Es una variable relevante en las propiedades del material y particularmente útil debido a que puede ser fácilmente alterada durante el proceso. La velocidad de proceso controla la cantidad de trabajo realizado en el material durante la extrusión, afecta el grado de degradación del almidón y altera la reología de las mezclas de almidón (Van Soest, Hulleman y col. 1996).

Adicionalmente, la velocidad de tornillo es directamente proporcional a uno de los parámetros más importantes que influye en las reacciones del almidón durante la extrusión: la energía mecánica específica (conocida como SME, por sus siglas en inglés "Specific Mechanical Energy"). SME es la cantidad de energía mecánica (trabajo) disipada como calor dentro del material, expresada por unidad de masa de material (Godavarti and Karwe 1997), y puede ser calculada a través de la siguiente ecuación (García, Famá y col. 2015):

$$SME = \frac{P \times \tau \times \frac{RPM_{act}}{RPM_{rated}}}{m} \quad (1.1)$$

Donde P es la potencia del motor, expresada en kW, τ es la diferencia entre el torque actual (durante la operación) y el torque correspondiente al funcionamiento de la extrusora vacía, dividido el torque máximo permitido, RPM_{act} es la actual velocidad del tornillo en rpm, RPM_{rated} es la máxima rpm del tornillo permitida y m es el caudal másico del sistema en Kg/seg.

Debido a que la energía mecánica específica y las rpm del tornillo son proporcionales, si se mantiene el torque constante, es esperable un progresivo aumento en SME con el incremento de la velocidad del tornillo. Esta relación refleja que el material realiza una gran cantidad de trabajo mecánico en la extrusora.

En el caso de sistemas de almidón termoplástico, si SME es baja entonces la energía mecánica puede no ser suficiente para romper el grano de almidón y completar eficientemente el proceso de extrusión. Es decir que, para valores bajos de RPM_{act} , SME puede no ser suficiente para lograr un proceso exitoso del almidón.

Teniendo esto en cuenta, la velocidad de tornillo es una variable muy importante en el procesado de almidón y debe ser elegida adecuadamente para obtener películas con microestructura homogénea y propiedades finales apropiadas. En la mayoría de los casos, la elección de la velocidad de tornillo depende del tipo de almidón y del plastificante utilizado para procesarlo (Kelly, Brown y col. 2006, Deng, Li y col. 2014).

1.3. PELÍCULAS DE MEZCLAS DE POLÍMEROS BIODEGRADABLES

Otra estrategia para mejorar la respuesta frente a la humedad o determinadas propiedades mecánicas de las películas a base de almidón, son las mezclas de polímeros biodegradables. Se pueden elaborar mezclas de distintos tipos de almidones o mezclas de almidón con otros polímeros biodegradables que aporten a la película alguna característica específica, o que mejoren propiedades deseadas.

A continuación, se describen las mezclas de almidones de diferentes características y las de almidón con PBAT.

1.3.1 Mezclas almidón con diferentes relaciones amilosa/amilopectina

Como se explicó en la sección 1.1.2.2, una característica fundamental de la estructura del almidón es que está formada por dos macromoléculas: amilosa y amilopectina. Esta diferencia en la conformación de las moléculas y peso molecular conduce a que ambas tengan propiedades diferentes.

Es conocido que tanto la amilosa como la amilopectina son responsables de la cristalización del almidón, la cual, por ejemplo, provoca cambios en la respuesta mecánica de las películas a base de este polímero (Talja, Helén y col. 2007). La amilosa y los puntos de ramificación de la amilopectina forman las regiones amorfas del almidón, mientras que las cadenas cortas ramificadas de la amilopectina son la principal componente cristalina. Por lo tanto, los almidones con diferente relación amilosa/amilopectina tienen comportamiento diferente durante las transiciones de fase y por ende distintas propiedades reológicas durante la extrusión (Li, Liu y col. 2011).

De acuerdo a lo reportado en la literatura, las películas con alto contenido de amilosa resultan en general débil y frágil, mientras que las películas ricas en amilopectina son en general más flexibles (Pushpadass, Marx y col. 2008). Por lo tanto, variando la relación amilosa/amilopectina se pueden obtener películas de almidón con diferentes propiedades fisicoquímicas según la aplicación deseada.

1.3.2 Mezclas de almidón con PBAT

Entre los diferentes materiales biodegradables, aquellos basados en una mezcla de almidón y un poliéster biodegradable hidrófobo, son los que han recibido mayor atención debido a que son los más competitivos en cuanto a costo (Fourati, Tarrés y col. 2018). El PBAT se destaca por provocar altos incrementos en la resistencia mecánica y en la deformación a rotura de las películas que conforma (Stagner, Alves y col. 2012), y su carácter hidrofóbico puede contribuir a solucionar los problemas de hidrofiliidad de las películas de almidón. Se ha demostrado que las películas de PBAT pueden presentar deformaciones a rotura por encima de 600 % y tensión a rotura superior de 19 MPa (Stagner, Alves y col. 2012) Del mismo modo que el almidón, el PBAT se encuentra en estado gomoso a temperatura ambiente. Sin embargo, la diferencia en la hidrofobicidad entre el almidón y el PBAT resulta en una adhesión interfacial débil entre las dos fases, generando la incompatibilidad entre ambos polímeros.

Por lo tanto, las mezclas de almidón y PBAT empleando agentes compatibilizantes, resultan prometedoras para el fin de generar un material más flexible y con mayor resistencia mecánica y al agua, comparado con películas de almidón puro, sin perjudicar la condición de biodegradable.

1.4. PELICULAS DE MATERIALES COMPUESTOS.

Un material compuesto consta de dos o más materiales físicamente distintos y separados por una interfase. La fase dispersa (refuerzo) se distribuye dentro de una fase continua (matriz) tal como se observa en la Figura 1.18. La interfase debe ser considerada como una tercera fase.

Esta clase de material compuesto puede fabricarse mezclando sus componentes de manera tal que la dispersión del refuerzo en la matriz sea controlada y se alcancen propiedades óptimas. Cuando se obtiene una buena dispersión y compatibilización de las cargas en la matriz, las propiedades del compuesto son superiores y posiblemente únicas en algún aspecto específico, con respecto a las propiedades de los componentes por separado. Según el material utilizado como fase continua (matriz) los materiales compuestos se clasifican en: compuestos metálicos, compuestos poliméricos y compuestos cerámicos.

Por otro lado, de acuerdo al tipo de refuerzo utilizado se clasifican en (Figura 1.18):

- ✓ Particulados: partículas esféricas, planas, elipsoidales, irregulares, huecas o macizas, incluidas en una matriz continua.
- ✓ Fibrados: Fibras largas orientadas o distribuidas en forma aleatoria, o bien fibras cortas también orientadas o distribuidas aleatoriamente en una matriz continua.
- ✓ Estructurales: pueden ser laminados o de tipo sándwich.

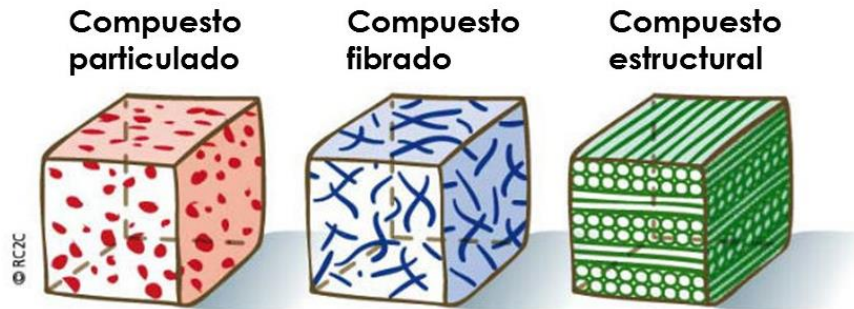


Figura 1.18. Distribución de distintos tipos de carga en la matriz de un material compuesto.

En un material compuesto, dentro de las funciones de la matriz se encuentran: definir propiedades físicas y químicas, proteger y brindar cohesión al refuerzo, transferir carga entre los esfuerzos y proveer la forma de la estructura. En cambio, el refuerzo tiene la tarea de soportar la carga, proveer rigidez, estabilidad térmica, resistencia y otras propiedades estructurales del compuesto, y dependiendo del tipo de refuerzo utilizado, brindar conductividad o aislación térmica.

La interfase entre el refuerzo y la matriz es crucial para la “performance” del compuesto. En particular en la tenacidad, módulos de almacenamiento y tensiones a rotura. Las interfaces débiles proveen buenos mecanismos de absorción de energía y generan materiales compuestos con bajos módulos y tensiones a rotura, pero con alta tenacidad. Mientras que interfaces fuertes conducen a compuestos duros y con alta tensión a rotura pero frágiles. Es concluyente que las propiedades mecánicas de un material compuesto dependen de las propiedades de sus componentes, carga y matriz y de la unión entre ambas, es decir, de la interfase. Es especialmente importante la unión entre carga y matriz, así como la transmisión de esfuerzos mecánicos entre ambas.

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

En el caso especial que la carga es de tamaño nanométrico, la relación entre el área de la interfase y el volumen de refuerzo es mucho mayor que en el caso de los refuerzos convencionales. El empleo de nanocargas genera grandes interfases. Si se observa el cubo de la Figura 1.19, se puede ver cómo el lado de una unidad nanométrica es mil veces más pequeña que la de una unidad micrométrica, sin embargo, la superficie a igual volumen es 1000 veces más grande.

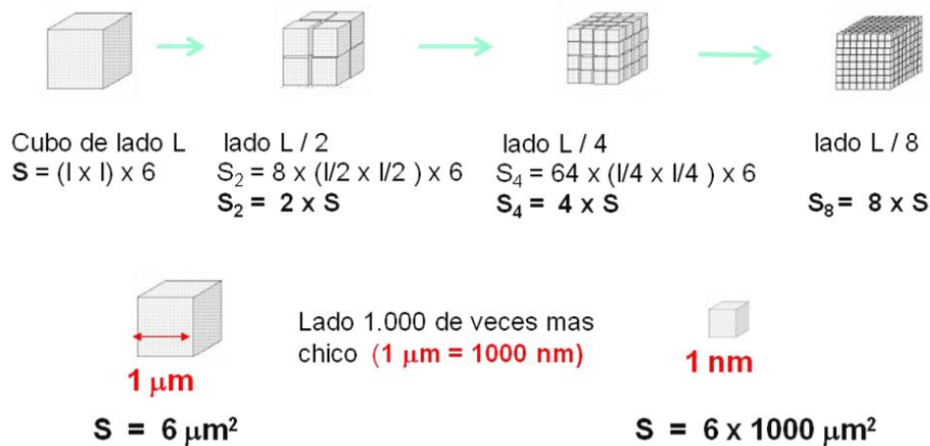


Figura 1.19. Efecto del tamaño de un elemento sobre la superficie a igual volumen total del material.

Las consecuencias en el cambio de tamaño también pueden observarse desde el punto de vista de la densidad de partículas (número de partículas por unidad de volumen total), tal como se observa en la Figura 1.20. De Acuerdo con Jordan y col. (Jordan, Jacob y col. 2005) para un contenido de refuerzos constante la reducción del tamaño de partícula, manteniendo la fracción en volumen, conduce a un aumento en la cantidad, generando una disminución de la distancia entre partículas y un incremento de las fuerzas de interacción.

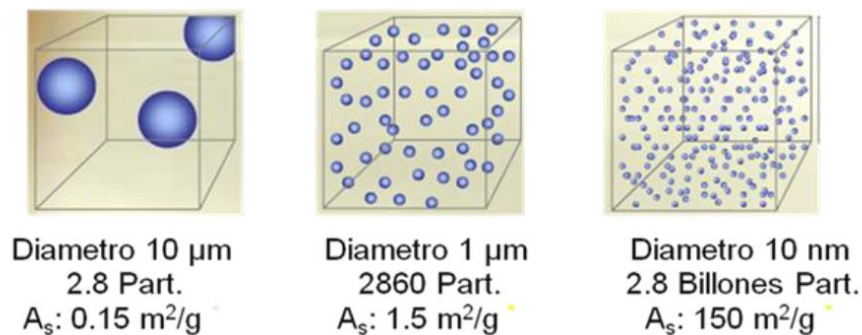


Figura 1.20. Efecto del cambio de dimensión de las cargas sobre la densidad de partículas y el área interfacial.

Se puede observar que en el caso de las nanocargas de 10 nm de diámetro, no tendría sentido trabajar con altas concentraciones de carga dado que las nanopartículas comenzarían a aglutinarse.

Una dispersión uniforme de nanopartículas permite un área interfacial matriz/refuerzo mucho mayor, permitiendo modificar la movilidad molecular, el comportamiento de relajación y las consecuentes propiedades térmicas y mecánicas. Debido a que presentan una relación de aspecto pequeña, las nanopartículas son particularmente interesantes permitiendo tener efectos de refuerzos importantes (Dubief, Samain y col. 1999, Azizi Samir, Alloin y col. 2004, Dalmas, Cavaillé y col. 2007). Además de los efectos de refuerzo de las nanopartículas, una región de la interfase alrededor de cada una de ellas es inducida a través de una buena dispersión, dando como resultado una red de percolación interfacial en el compuesto y jugando un importante rol en el mejoramiento de las propiedades del nanocompuesto (Qiao, Catherine 2009).

Añadir una pequeña cantidad de nanocarga (0,5-5 % en peso) puede incrementar muchas de las propiedades de los materiales poliméricos como la dureza, rigidez, resistencia al calor, resistencia UV, aspecto superficial, o reducir otras como la tasa de absorción de agua, la tasa de permeabilidad a los gases .

1.4.1 Autoreforzado

Además de las características de la carga y de la matriz, las propiedades de los materiales compuestos dependerán de la interfase entre estos dos componentes. Si la interfase es débil, pueden ocurrir diversos factores que perjudiquen al material compuesto. La transferencia de carga de la matriz al refuerzo no será eficiente y/o será la matriz la que finalmente termine soportando las cargas (y fallando, puesto que no es muy resistente), o se producirán huecos entre la matriz y los refuerzos, provocando la rotura del material. No es fácil lograr una buena adhesión entre el refuerzo y la matriz, ya que en general se trata de materiales de familias diferentes, y la buena adhesión depende del contacto íntimo de los átomos en la superficie de cada uno de los componentes.

En un autoreforzado polimérico, la matriz y el refuerzo provienen del mismo polímero. La mayor ventaja de trabajar con estos materiales es que la adhesión interfacial entre los componentes mejora ampliamente respecto a materiales con matriz y refuerzo de distinta naturaleza.

En particular, en un material nanocompuesto autoreforzado de almidón, la matriz es un almidón termoplástico con nanopartículas o nanofibras también de almidón, teniendo como ventaja, entre muchas, que son materiales no tóxicos, biodegradables y biocompatibles.

El empleo de nanoestructuras de almidón, mas allá de contribuir a la adhesión, va a ayudar a mantener la transparencia del material compuesto como consecuencia de índices de refracción similares

1.4.1.1 Nanoestructuras de almidón

Un punto distinguible de las nanopartículas de almidón es que estas presentan una gran cantidad de grupos hidroxilos en la superficie, conduciendo a una superficie altamente reactiva (Dufresne 2014). Esta propiedad única de las nanopartículas de almidón, las hace más interesantes aun, brindándole la capacidad de ser empleadas para transportar y/o controlar la liberación de compuestos activos hidrofílicos como algunos fármacos, fertilizantes, etc.

El método de obtención de nanopartículas de almidón más utilizado y publicado en los últimos años es el de hidrólisis ácida (Xiao, Yang y col. 2016, PerezHerrera, Vasanthan y col. 2017, Jeong and Shin 2018, Sanchez de la Concha, Agama-Acevedo y col. 2018). Las regiones amorfas del almidón son altamente susceptibles a la hidrólisis, por lo que bajo condiciones controladas, pueden ser disueltas dejando regiones cristalinas y rígidas intactas (Dufresne 2014). En particular, los nanocristales de almidón obtenidos por hidrólisis ácida pueden ser empleados como refuerzo en nanocompuestos para mejorar las propiedades de los materiales de base almidón (García, Ribba y col. 2009, García, Ribba y col. 2011). Sin embargo, la hidrólisis ácida no es un método apropiado para aplicaciones industriales debido a su impacto ambiental negativo y su bajo rendimiento. Se han reportado otros métodos de obtención de nanopartículas de almidón como la hidrólisis enzimática (Sun, Li y col. 2014, Li, Qin y col. 2016, Liu, Jiang y col. 2016, Qiu, Chang y col. 2017), homogenización a alta presión (Liu, Wu y col. 2009, Shi, Li y col. 2011), emulsión y evaporación (Zhou, Zhang y col. 2008, Paulos, Mrestani y col. 2016), nanoprecipitación (Qin, Liu y col. 2016, Saari, Fuentes y col. 2017, Sadeghi, Daniella y col. 2017), extrusión reactiva (Song, Thio y col. 2011) y ultrasonido (Minakawa, Faria-Tischer y col. 2019). En general, estas técnicas implican el uso de enzimas, surfactantes o aditivos, y presentan largos tiempos de producción y/o bajo rendimiento. En este contexto, la radiación gamma surge como un método novedoso para la producción de nanopartículas ya que, en comparación con la hidrólisis ácida y los otros métodos publicados, es un tratamiento simple, inmediato y escalable (Lamanna, Morales y col. 2013), y puede conducir a altos rendimientos. A continuación, se detallan las principales características de la técnica de radiación gamma.

1.4.1.1-a Radiación gamma

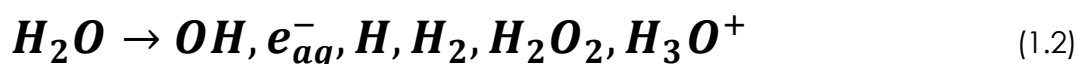
La radiación gamma es una técnica de bajo costo, no contaminante y de fácil implementación, que puede ser utilizada para modificar las características estructurales, fisicoquímicas y funcionales del almidón (Kong 2018). Involucra el uso de un isótopo radiactivo, que puede ser cobalto-60 (^{60}Co) o cesio-137 (^{137}Cs), que emite rayos gamma de alta energía o fotones capaces de penetrar en profundidad (hasta varios metros) en el material objetivo (Ocloo, Minnaar y col. 2014). La agencia de regulación de alimentos FDA (Food and Drug Administration) y las normas internacionales para la irradiación de alimentos permiten el uso de

rayos gamma a partir de ^{60}Co o ^{137}Cs ; sin embargo, todas las instalaciones industriales de radiación gamma emplean como fuente de radiación ^{60}Co debido a las dificultades prácticas en el manejo del ^{137}Cs (Kong 2018). La dosis de radiación puede ser expresada en una unidad conocida como kilogray (kGy). Un kilogray es igual a 1 kJ de absorción de energía por kilogramo de masa de material irradiado. Se ha demostrado que los alimentos irradiados con radiación gamma son seguros, saludables y nutricionalmente adecuados para el ser humano, aun empleando dosis mayores a 10 kGy (1999). Según la Norma General del Codex para los alimentos irradiados (CODEX STAN 106-1983, REV. 1-2003), la dosis mínima absorbida deberá ser la suficiente para lograr la finalidad tecnológica y la dosis máxima absorbida deberá ser inferior a la dosis que comprometería la comestibilidad o menoscabaría la integridad estructural, las propiedades funcionales o los atributos sensoriales. En particular, para el almidón se han reportado trabajos con valores de dosis de radiación entre 0,5 kGy y 500 kGy (De Kerf, Mondelaers y col. 2001, Bao, Ao y col. 2005, Akhavan and Ataeevarjovi 2012, Liu, Ma y col. 2012, Ben Bettaïeb, Jerbi y col. 2014, Teixeira, Garcia y col. 2018).

En comparación con otros métodos físicos de modificación del almidón, tales como microondas, UV, ultra alta presión hidrostática y tratamiento hidrotérmico, la radiación gamma es un método rápido, conveniente y más extenso debido a que la energía de ionización penetra rápidamente a través del grano de almidón y puede causar un gran daño en la estructura del mismo (Bao, Ao y col. 2005). La irradiación con rayos gamma puede generar radicales libres en las moléculas del almidón, los cuales son capaces de hidrolizar enlaces químicos conduciendo a la rotura de grandes moléculas de almidón en pequeños fragmentos de dextrina (Yu and Wang 2007). En particular, es esperable que los enlaces glucosídicos alfa 1-4 sean los enlaces más susceptibles a la rotura por la radiación gamma (Lamanna, Morales y col. 2013).

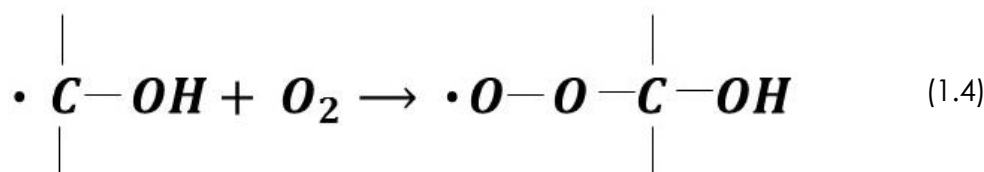
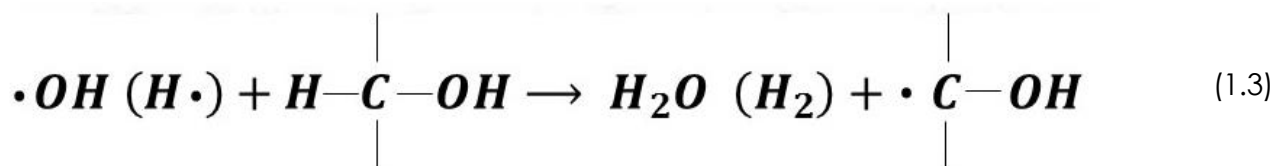
Teniendo en cuenta que la intensidad de los radicales libres depende del contenido de agua en el almidón, de la dosis de irradiación, de la temperatura y del tiempo de almacenamiento (Raffi and Agnel 1983), los cambios en el almidón dependerán de las condiciones de irradiación, del contenido de agua del almidón y, en gran medida, del tipo de almidón.

Cuando el agua es irradiada, se forman las siguientes entidades reactivas:



Donde OH es un radical hidroxilo, e_{aq}^- es un electrón solvatado, H es un átomo de hidrogeno, H_2 es una molécula de hidrógeno, H_2O_2 es peróxido de hidrogeno y H_3O^+ es un protón hidratado (Kassaei, Akhavan y col. 2008, Kong 2018). El hidrógeno H_2 y el peróxido de hidrógeno H_2O_2 son los únicos productos finales estables de la radiólisis en agua, y se producen con un bajo rendimiento incluso cuando la dosis de irradiación es alta. (Kong 2018)

La concentración de solutos, como los carbohidratos, agregados al agua determina la reactividad residual de los radicales libres. Los electrones solvatados reaccionan lentamente con los carbohidratos, mientras que los radicales OH y los átomos H reaccionan más fácilmente con ellos, de modo que los radicales OH lo hacen a velocidades casi controladas por la difusión (von Sonntag 1980). Los radicales OH y H formados durante la irradiación del agua, tienen la capacidad de eliminar átomos de hidrógeno (H) de cualquier átomo de carbono en una molécula de carbohidrato (ecuación 1.3), y crear un radical carbohidrato el cual posteriormente se convierte en un radical peroxilo en presencia de O_2 (ecuación 1.4).



En particular en el almidón estas reacciones pueden producir la degradación y/o reticulación de las cadenas poliméricas (Bhat and Karim 2009). La Figura 1.21 muestra una representación esquemática de la generación de radicales libres en la molécula de almidón luego de ser expuesta a radiación ionizante. El primer paso de la reacción involucra la radiación de las moléculas de agua y la formación de las entidades mencionadas (ecuación 1.2). Las reacciones de estas especies con el almidón ocurren en pasos secundarios conduciendo a la degradación de las moléculas poliméricas y, en presencia de oxígeno, a la reticulación del almidón (Kassaei, Akhavan y col. 2008, Bhat and Karim 2009). En particular en el almidón, cuando la radiación ionizante es radiación gamma no se ha reportado mucha información

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

sobre la reticulación del almidón, mientras que si se muestra la degradación de las cadenas poliméricas producto de la radiación (ver sección 1.5.5.1 en Antecedentes).

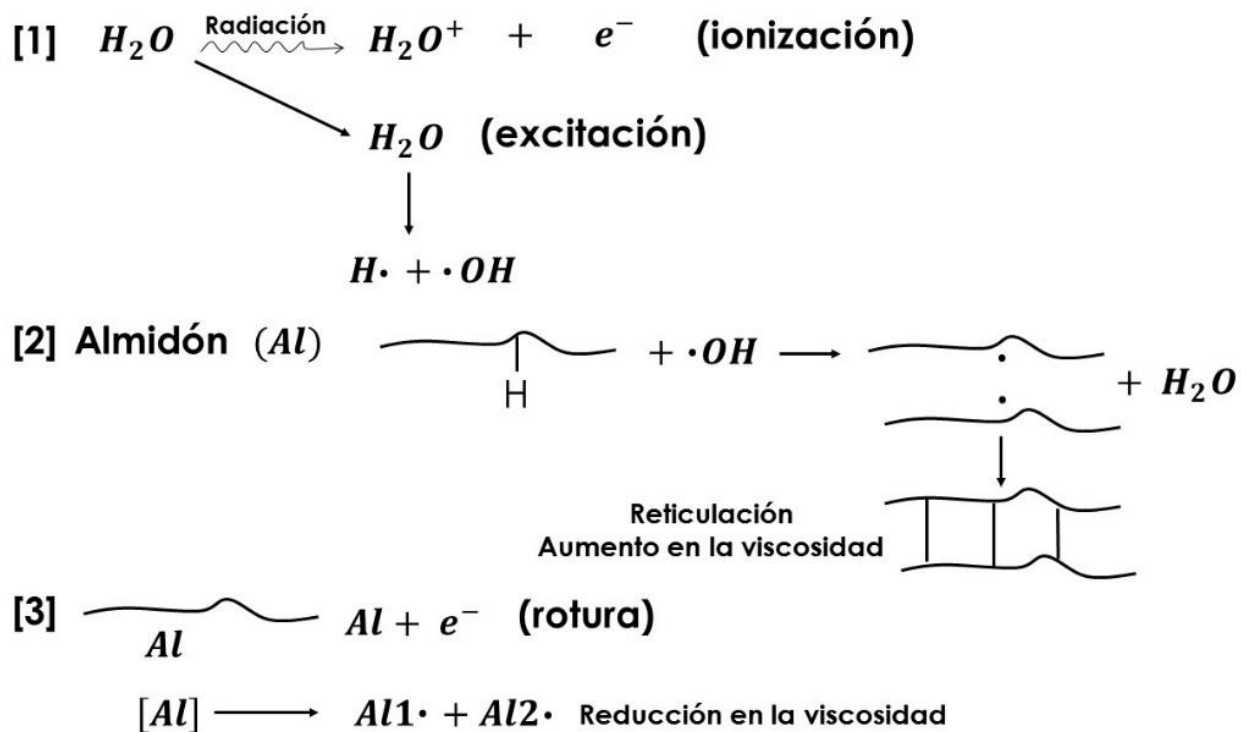


Figura 1.21. Efecto de la radiación ionizante en el almidón mostrando la posible degradación y reticulación del almidón (Bhat and Karim 2009).

1.5. ANTECEDENTES. ESTADO DEL ARTE

En este apartado se describen los antecedentes de cada uno de los desarrollos de la presente Tesis, remarcando las innovaciones realizadas en cada uno de los temas.

1.5.1. Películas de almidón nativo

1.5.1.1 Películas de almidón nativo usando ácido cítrico como esterificante y reticulante.

La incorporación de ácido cítrico (AC) en películas basadas en materiales renovables ha sido tema de investigaciones recientes debido a que el AC ha mostrado la capacidad de mejorar las propiedades mecánicas y de transporte de los materiales (Nataraj, Sakkara y col. 2018, Das, Uppaluri y col. 2019, Uranga, Puertas y col. 2019). La esterificación y reticulación con AC es mayormente elegida ya que, en comparación con otras sustancias, esta metodología involucra solamente un tratamiento con un ácido suave. Además, el empleo del ácido cítrico como agente reticulante o esterificante ofrece otras ventajas como seguridad nutricional, bajo costo y la conducción a materiales no tóxicos (Ye, Luo y col. 2019).

La incorporación de AC en películas de almidón ha demostrado reducir la sensibilidad al agua y mejorar las propiedades de barrera de los materiales, tanto a partir de una disminución en el coeficiente de difusión del agua como del contenido de humedad de las películas (Olsson, Menzel y col. 2013). Diferentes autores han reportado que la efectividad del ácido cítrico como reticulante en películas de almidón depende fuertemente en las condiciones de procesamiento (Reddy and Yang 2010, Menzel, Olsson y col. 2013, Olsson, Hedenqvist y col. 2013, Olsson, Menzel y col. 2013). En el caso de películas obtenidas mediante la técnica de evaporación de solvente, no hay un acuerdo sobre la etapa de la fabricación en la cual se adiciona el AC. Algunos autores mezclan el ácido cítrico con el agua y el glicerol antes del proceso de gelatinización (Reddy and Yang 2010, Ghanbarzadeh, Almasi y col. 2011), mientras que otros, con el objetivo de evitar una posible hidrólisis, gelatinizan el almidón, enfrían la mezcla, y finalmente agregan el AC en la instancia del secado (Shi, Zhang y col. 2007, Menzel,

Olsson y col. 2013, Olsson, Hedenqvist y col. 2013, Olsson, Menzel y col. 2013). En particular, Menzel y col. obtuvieron un almidón reticulado a partir del siguiente protocolo: primero gelatinizaron el almidón en un baño con agua hirviendo durante 45 minutos, luego dejaron reposar el gel hasta llegar a temperatura ambiente y, en ese momento, introdujeron el AC. Finalmente, el sistema almidón-AC fue secado a 70 °C por 5 horas. En los casos en los cuales el AC es incluido luego del proceso de gelatinización, el punto más discutido en la literatura es la influencia de la temperatura de secado en la reticulación o en la hidrólisis del almidón. Varios trabajos concuerdan que altas temperaturas de secado conducen a altos grados de hidrólisis (Menzel, Olsson y col. 2013, Olsson, Hedenqvist y col. 2013, Olsson, Menzel y col. 2013).

Para que ocurra la reticulación a partir de la esterificación del AC con el almidón se requiere temperatura; sin embargo, no es claro en qué etapa de la fabricación del material sucede la reacción y en qué orden reaccionan los diferentes componentes de las películas. En el caso en el que el AC se agrega luego del proceso de gelatinización, obviamente, la reticulación ocurre durante el secado de las películas. Sin embargo, cuando el AC es introducido previo a la gelatinización, las reacciones pueden ocurrir en alguna instancia del proceso de fabricación de las películas. De acuerdo a lo consultado en la bibliografía, no hay trabajos donde se discuta este punto, ni se han encontrado estudios simulando las reacciones entre el almidón, el AC y el glicerol durante el proceso de gelatinización o secado de las películas, usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) o análisis térmico diferencial (DTA).

Por otro lado, no hay estudios en la literatura donde se discuta la influencia de la máxima temperatura a la cual la mezcla es llevada durante el proceso de gelatinización. Sin embargo, este paso es crucial en el proceso de reticulación. Por ejemplo, Ghanbarzadeh y col. (Ghanbarzadeh, Almasi y col. 2011) obtuvieron películas de almidón reticuladas con AC, mezclando todos los componentes a 90 °C por 30 minutos y secando el gel en estufa a 60 °C. Marques y col. (Marques, Lima y col. 2006) reportaron películas reticuladas con diacrilato de tetraetilenglicol, calentando la mezcla de todos los componentes a 90 °C y secando a temperatura ambiente.

La biodegradabilidad en suelo del almidón es una propiedad que puede ser alterada por la reticulación, a través de la modificación en la absorción de agua de las películas. Cuando el almidón es enterrado en suelo, es atacado por microorganismos y puede ser fácilmente metabolizado para la fermentación de productos como el etanol y el metano (Tang and Alavi

2011). Maran y col. (Maran, Sivakumar y col. 2014) mostraron, a través del entierro en suelo de películas de almidón de mandioca, que el aumento de la absorción de agua de las películas incrementa la entrada de microorganismos, los cuales usan el almidón como una fuente de energía para su crecimiento. La influencia de la reticulación en la biodegradabilidad se ha estudiado en mezclas de almidón-PVA, mostrándose que en las películas reticuladas con diferentes agentes, la tasa de degradación en suelo del almidón es más lenta que en los materiales sin reticular (Imam, Cinelli y col. 2005, Maiti, Ray y col. 2012). Si bien se espera que la degradación de las películas de almidón reticuladas con AC no sea muy lenta, no se han encontrado estudios en la literatura que informen sobre este punto.

La resonancia magnética nuclear de bajo campo (^1H NMR) es una técnica utilizada para caracterizar la movilidad del agua en polímeros y materiales compuestos (Preto, Tavares y col. 2007, Mendes, Silva y col. 2012), raramente empleada en polímeros naturales como el almidón (Gaudin, Lourdin y col. 1999, Fundo, Fernandes y col. 2014), no encontrándose precedentes de esta aplicación en películas de almidón reticuladas con AC.

1.5.2 Películas de almidón nativo obtenidas mediante extrusión. Influencia en las variables de proceso

Durante el proceso de extrusión, las condiciones de operación tales como el perfil de temperatura y la velocidad de tornillo tienen varios efectos sobre la rotura mecánica y la transformación del almidón (Lai and Kokini 1991, Zepon, Vieira y col. 2013). Lopez y col (López, Zaritzky y col. 2013) desarrollaron películas de almidón y almidón acetilado mediante extrusión más soplado, encontrando que las películas obtenidas no resultaron uniformes respecto al espesor, debido a la dificultad de controlar las variables de proceso.

Uno de los parámetros más importante que influye en las reacciones del almidón durante la extrusión es la energía mecánica específica (SME). El efecto de la velocidad de tornillo en la SME fue estudiado por varios autores (Chaudhary, Miler y col. 2008, Oniszczyk, Wójtowicz y col. 2015). En particular, Oniszczyk y col. procesaron almidón utilizando una extrusora de tornillo simple a 60, 80 y 100 rpm, y observaron un aumento en la SME con el incremento de la velocidad de tornillo.

Li y col (Li, Liu y col. 2011) investigaron los efectos de materiales de almidón con distintas relaciones de amilosa/amilopectina en la procesabilidad y rendimiento de las películas. En este trabajo, se estudió el efecto de la velocidad de tornillo en el torque, mostrando que para velocidades de tornillo mayores a 100 rpm se produjo una importante inestabilidad en el torque y un inestable flujo a la salida de la extrusora. Es importante destacar que en este trabajo no se analizaron las propiedades finales de las películas en función de la velocidad de tornillo. De acuerdo a Ochoa Yepes y col (Ochoa-Yepes, Di Giogio y col. 2019) la extrusión de almidón nativo empleando una extrusora de doble tornillo a una velocidad de 80 rpm, resultó adecuada para la formación de almidón termoplástico con una buena interacción entre el almidón y glicerol. Borries-Medrano y col. utilizaron una extrusora de simple tornillo con tres zonas de calentamiento para procesar mezclas de almidón y goma guar a una velocidad de tornillo de 30 rpm. A través de microscopía SEM observaron que las condiciones de procesamiento no fueron suficientes para gelatinizar completamente el almidón.

La relación amilosa/amilopectina también influye en la procesabilidad del almidón durante la extrusión. En general, la dificultad de procesamiento aumenta con el incremento del contenido de amilosa, observándose altos valores de torque, de presión de salida y un flujo inestable (Chaudhary, Miler y col. 2008, Su, Xie y col. 2009). Su y col (Su, Xie y col. 2009) estudiaron el efecto de las condiciones del proceso de extrusión en películas de almidón con diferentes relaciones amilosa/amilopectina, empleando agua como plastificante. El agua se incorporó de dos maneras distintas. Por un lado, se inyectó directamente a la extrusora mediante una entrada de líquido en una determinada zona de la extrusora y por el otro se mezcló previamente con el polvo de almidón y luego se alimentó la extrusora con el almidón ya hidratado. Los autores reportaron que el método de mezclar el almidón y el agua previamente a la extrusión, resultó más efectivo para procesar los distintos almidones, siendo más necesario para los almidones con alto contenido de amilosa.

En la actualidad, se encontraron pocos trabajos sobre las condiciones de procesamiento en películas de almidón nativo. En particular, no se han encontrado publicaciones sobre el efecto de la velocidad de proceso en las propiedades finales de las películas.

1.5.3 Películas de almidones modificados

El mercado y las investigaciones científicas de los almidones modificados han crecido exponencialmente en los últimos años (Masina, Choonara y col. 2017). Sin embargo, no hay suficiente información en como procesar por extrusión almidones modificados ni cómo las modificaciones afectan las propiedades fisicoquímicas de películas de almidón obtenidas por extrusión.

La implementación de almidones modificados se propone como un enfoque relevante para mejorar la procesabilidad, resistencia mecánica, apariencia, propiedades térmicas y de barrera, así como para reducir la retrogradación de películas de base almidón (Colivet and Carvalho 2017, Guarás, Ludueña y col. 2017). Como se mencionó anteriormente, los almidones hidrolizados y carboximetilados son ampliamente usados con este propósito (Masina, Choonara y col. 2017, Pratiwi, Faridah y col. 2018).

El efecto de la hidrólisis ácida y la carboximetilación del almidón en las propiedades de película obtenidas por el método de evaporación de solvente fue previamente investigado (Singh, Sodhi y col. 2009, Wilpiszewska, Antosik y col. 2015, Biduski, Silva y col. 2017, Guarás, Ludueña y col. 2017). En particular Biduski y col. (Biduski, Silva y col. 2017) han mostrado recientemente que las películas preparadas con almidón hidrolizado (vía ácida) exhiben valores de permeabilidad al vapor de agua y deformación a rotura menores respecto a películas a partir de almidón nativo y un mayor módulo de Young comparado con el almidón sin modificar. Por otro lado, algunas investigaciones en películas de almidones carboximetilados fabricadas mediante la técnica de evaporación de solvente mostraron varias ventajas frente a los materiales de almidón nativo, como la reducción en la temperatura de gelatinización y menor tendencia a la recristalización (retrogradación), mejorando la estabilidad de las películas (Wilpiszewska, Antosik y col. 2015).

La mayoría de los resultados de la literatura sobre la influencia del uso de almidones modificados en las propiedades de las películas, son referidos a materiales preparados por la técnica de evaporación de solvente. No se han encontrado estudios acerca del efecto de la hidrólisis ácida y carboximetilación del almidón en las propiedades de películas obtenidas por extrusión seguido de calandrado.

1.5.4 Películas de almidón y PBAT

El PBAT es un polímero biodegradable que puede ser mezclado con el almidón con el fin de obtener películas con mejores propiedades mecánicas y de transporte que las películas obtenidas a partir del empleo de únicamente almidón nativo. Se han encontrado varios trabajos en donde se utilizan estos dos polímeros para generar un material biodegradable con aplicaciones industriales. Según Kalambur y Rizvi (Kalambur y Rizvi 2006) para obtener materiales que no se deterioren fácilmente y presenten propiedades competitivas, la cantidad de almidón que puede formar mezcla con poliésteres es típicamente de 25-30 %. En particular, diferentes autores han evaluado el efecto de diversas concentraciones de almidón en mezclas con PBAT, mostrando que el empleo de 30 % de almidón conduce a una mejor dispersión de sus granos en la matriz de PBAT con una menor distribución de tamaño (Wei, Wang y col. 2015).

La hidrofiliidad del almidón y la hidrofobicidad del PBAT conducen a una pobre adhesión interfacial entre ambos polímeros, es por eso que se han utilizado diferentes compatibilizantes para mejorar esta deficiencia.

En particular, la extrusión reactiva del almidón con poliésteres en presencia de ácido maleico (AM) y ácido cítrico (AC) ha sido investigada con el fin de mejorar el proceso de plastificación y aumentar la compatibilidad entre el almidón y otros polímeros (Da Róz, Zambon y col. 2011, Olivato, Grossmann y col. 2012, Garcia, Grossmann y col. 2014). En estos trabajos, se demostró que el AC resultó el compatibilizante más eficiente, aumentando la interacción entre las fases poliméricas. Sin embargo, en la mayoría de los trabajos, tanto la tensión como la elongación a rotura permanecen bajas (menores a 6 MPa y 60 %, respectivamente). En un trabajo reciente, Fourati y col. (Fourati, Tarrés y col. 2018) demostraron que el empleo de AC y AM como compatibilizantes en mezclas de almidón/PBAT (con una relación 40/60) condujo a un material frágil con pobre resistencia mecánica, mientras que hallaron propiedades mecánicas superadoras utilizando PBAT injertado con MA (PBATg-MA) como agente compatibilizante.

Hasta el momento, no se han encontrado trabajos de mezclas de almidón que usen conjuntamente el ácido esteárico y el ácido cítrico como compatibilizante en mezclas de almidón/PBAT con una relación 30/70.

1.5.5 Autoreforzados usando Nanopartículas de almidón

1.5.5.1 Obtención de nanopartículas de almidón

Si bien el método más investigado para la preparación de nanopartículas cristalinas de almidón es la hidrólisis ácida (García, Ribba y col. 2011, Xiao, Yang y col. 2016, Perez Herrera, Vasanthan y col. 2017, Jeong and Shin 2018, Sanchez de la Concha, Agama-Acevedo y col. 2018), dos de las desventajas que limitan su aplicación son su bajo rendimiento y el empleo de ácidos contaminantes. Angellier y col. (Angellier, Choisnard y col. 2004) demostraron que aun en las óptimas condiciones para producir nanopartículas de almidón con hidrólisis ácida se obtiene un rendimiento del 14,69 %. En un trabajo posterior Kim y col. (Kim, Park y col. 2013) utilizaron una metodología que combina la técnica de hidrólisis ácida con un tratamiento ultrasónico para obtener nanopartículas cristalinas de almidón con un rendimiento de 78 %. Sin embargo, este último procedimiento sigue implicando el empleo de ácidos contaminantes en la etapa correspondiente a la hidrólisis ácida.

Además de la hidrólisis ácida, se han reportado otros métodos de obtención de nanopartículas de almidón como la hidrólisis enzimática (Sun, Li y col. 2014, Li, Qin y col. 2016, Liu, Jiang y col. 2016, Qiu, Chang y col. 2017), homogenización a alta presión (Liu, Wu y col. 2009, Shi, Li y col. 2011), emulsión y evaporación (Zhou, Zhang y col. 2008, Paulos, Mrestani y col. 2016), nanoprecipitación (Qin, Liu y col. 2016, Saari, Fuentes y col. 2017, Sadeghi, Daniella y col. 2017), extrusión reactiva (Song, Thio y col. 2011) o ultrasonido (Minakawa, Faria-Tischer y col. 2019). De acuerdo a lo publicado, empleando las técnicas de homogenización de alta presión, extrusión reactiva y ultrasonido, se obtiene mayoritariamente nanopartículas amorfas (Liu, Wu y col. 2009, Song, Thio y col. 2011, Minakawa, Faria-Tischer y col. 2019). Qin y col. (Qin, Liu y col. 2016) obtuvieron nanopartículas de distintos tipos de almidón mediante nanoprecipitación partiendo de una solución gelatinizada. En dicho trabajo, se pudo observar que la metodología empleada condujo a una modificación en la estructura cristalina de las nanopartículas, obteniéndose patrones de difracción tipo V, independientemente del origen del almidón de partida. Por otro lado, Li y col. (Li, Qin y col. 2016) demostraron que el empleo de surfactantes en el desarrollo de nanopartículas de almidón por hidrólisis enzimática, utilizando pululan como enzima, reduce el tamaño de partícula de 50-120 nm a 9-20 nm.

La radiación gamma es un proceso simple, de bajo costo y no térmico que es utilizado ampliamente como método de modificación del almidón (Lee, Ee y col. 2013, Ben Bettaïeb, Jerbi y col. 2014, Kumar, Prakash y col. 2017, Teixeira, Garcia y col. 2018). Esta metodología genera radicales libres que pueden alterar el tamaño y la estructura de las moléculas de almidón (Chung and Liu 2009). La técnica usualmente utilizada para la detección de estas entidades generadas por irradiación es la resonancia paramagnética electrónica (ERP) (Aleksieva and Yordanov 2012). Bertolini y col. (Bertolini, Mestres y col. 2001), demostraron empleando esta técnica que la radiación gamma induce la degradación del almidón de mandioca a través de la formación de radicales libres (Bertolini, Mestres y col. 2001). De acuerdo a Bhat y col. (Bhat and Karim 2009), la generación de radicales libres puede conducir a la reticulación del almidón. Sin embargo, en los trabajos publicados de radiación gamma en almidón no se brinda mucha información sobre el desarrollo de reticulación. Chung y col. (Chung and Liu 2009) infirieron que bajas tasas de dosis son más favorables para la reticulación de las cadenas de almidón. Cuando el almidón fue irradiado con tasas de dosis de 0,4 kGy/h y 0,67 kGy/h, los autores atribuyeron la disminución en el factor de hinchamiento y el aumento en la estabilidad frente a esfuerzos de corte a la formación de reticulación inducida por la irradiación debido a recombinación de radicales libres. En el trabajo de investigación de Bao y col. (Bao, Ao y col. 2005) se menciona la posibilidad de reticulación en almidón de arroz irradiando a 9 kGy, utilizando una tasa de 0,5 kGy, debido a un incremento de cadenas de amilopectina con grado de polimerización mayor a 25 y un decremento en aquellas con GP < 24. Por último, Saini (Saini 1968), mediante la disolución total de almidón de maíz en una solución alcalina, muestra que no se produce reticulación para dosis de 30 kGy y 60 kGy (no especifica la tasa de dosis).

Es conocido que la degradación del almidón por radiación gamma se produce a través de la rotura del enlace glucosídico (Shokey A. S. 1993, Singh, Singh y col. 2011). El enlace glucosídico es la unión, a través de un átomo de oxígeno, del primer átomo de carbono de una unidad de glucosa con el cuarto correspondiente de la glucosa vecina (C₁-O-C₄). La vibración de este enlace puede ser detectada por espectroscopía FTIR en un rango de longitud de onda de 900-950cm⁻¹ (Kizil, Irudayaraj y col. 2002). Ben Bettaïeb y col. (Ben Bettaïeb, Jerbi y col. 2014) estudiaron el efecto de la radiación gamma en almidón de maíz utilizando dosis de irradiación entre 3 kGy y 50 kGy. En este trabajo, los autores observaron, a través de

ensayos de FTIR, una disminución en la intensidad de la banda asociada a la vibración de C-O-C en el enlace glucosídico alfa-1,4, evidenciando la rotura de dicho enlace.

Dentro de los cambios químicos que se estudian en almidones irradiados, se encuentra la variación de contenido de amilosa. Con respecto al contenido de amilosa de almidones irradiados, se han reportado resultados diversos. Dependiendo de la dosis utilizada y del tipo de almidón irradiado, el contenido de amilosa puede disminuir (Gani, Gazanfar y col. 2013, Othman, Hassan y col. 2015, Atrous, Benbettaieb y col. 2017, Kumar, Prakash y col. 2017), aumentar (Singh, Singh y col. 2011, Ocloo, Minnaar y col. 2014, Bashir, Swer y col. 2017), o no modificarse (Wu, Shu y col. 2002, Wani, Jabeen y col. 2014) por la radiación gamma. La disminución del contenido de amilosa es atribuida a la producción de cadenas cortas de esta molécula debido a la rotura del enlace glucosídico generada por la radiación gamma. En general, para determinar el contenido de amilosa en un almidón, se utiliza el método de coloración con yodo (McGrance, Cornell y col. 1998). De acuerdo a la literatura, el mínimo grado de polimerización (GP) necesario para que el complejo iodo-amilosa pueda formarse, es 15 (Othman, Hassan y col. 2015). Por lo tanto, los autores asocian el decremento en el contenido de amilosa con la depolimerización de las cadenas de amilosa que conduce a la formación de oligómeros de GP menor a 15. Estos oligómeros no son capaces de formar el complejo iodo-amilosa y, por ende, no pueden ser detectados por esta metodología. Por otro lado, el incremento en el contenido de amilosa es asociado a la degradación de las moléculas de amilopectina (Singh, Singh y col. 2011, Ocloo, Minnaar y col. 2014, Bashir, Swer y col. 2017). Según lo reportado por Lee y col. (Lee, Ee y col. 2013), cuando el almidón es irradiado a dosis menores de 5 kGy, la degradación de la amilopectina produce la generación de cadenas lineales "tipo amilosa", lo que conduce a un aumento en el contenido de amilosa obtenido por coloración con yodo. Mientras que para dosis a partir de 10 kGy, se produce una mayor degradación tanto de la amilopectina como de la amilosa y, por lo tanto, una reducción en la capacidad de la formación del complejo con el yodo (Lee, Ee y col. 2013). A partir de un compilado de resultados reportados y considerando las limitaciones en el método de detección utilizado, en una revisión bibliográfica Zhu (Zhu 2016) concluye que no es claro el verdadero efecto de la radiación gamma sobre el contenido de amilosa en el almidón.

La influencia de la radiación gamma en la cristalinidad del almidón ha sido también ampliamente estudiada. En la mayoría de los trabajos publicados la radiación gamma no modificó el tipo de estructura cristalina (Bao, Ao y col. 2005, Gani, Gazanfar y col. 2013, Ben

Bettaïeb, Jerbi y col. 2014, Wani, Jabeen y col. 2014, Teixeira, Garcia y col. 2018), aun empleando dosis de 500 kGy (Liu, Ma y col. 2012). Sin embargo, la cristalinidad relativa depende de la dosis de irradiación y del tipo de estructura cristalina. De acuerdo a Chung y col. (Chung and Liu 2010), el empaquetamiento de doble hélice dentro de la estructura cristalina tipo A es relativamente compacto, mientras que la estructura tipo B tiene una estructura más abierta que contiene un núcleo helicoidal hidratado. En la estructura tipo C, las regiones centrales son ricas en estructura tipo B, mientras que las regiones de la periferia son ricas en el polimorfo tipo A. Por lo tanto, los almidones tipo B pueden resultar más sensibles a la irradiación. En general, la cristalinidad relativa disminuye en almidones irradiados (Chung and Liu 2010, Liu, Ma y col. 2012, Lu, Donner y col. 2012, Ashwar, Shah y col. 2014, Wani, Jabeen y col. 2014, Gul, Singh y col. 2016, Kong, Zhou y col. 2016); sin embargo, algunos almidones de estructura tipo A exhiben un aumento en la cristalinidad relativa a bajas dosis de irradiación y luego una disminución a altas dosis (Bao, Ao y col. 2005, Polesi, Sarmento y col. 2016). La reducción en la cristalinidad con el aumento de la dosis es atribuida a la rotura de las regiones cristalinas de los granos de almidón.

Diferentes autores han observado que el tamaño de grano de almidón se reduce en materiales irradiados (Ezekiel, Rana y col. 2007, Yu and Wang 2007, Chung and Liu 2009, Ashwar, Shah y col. 2014, Cieśła, Sartowska y col. 2015, Teixeira, Garcia y col. 2018). Ashwar y col. (Ashwar, Shah y col. 2014) estudiaron la morfología de granos de almidón (extraído de una variedad de arroz) irradiado con dosis entre 5 kGy y 20 kGy, revelando que el tamaño de grano disminuía con el aumento de la dosis de irradiación (los autores no especifican a que tamaño). Esta reducción es adjudicada a el hecho de que la fractura de los granos de almidón tiene lugar a lo largo de las moléculas rotas producidas durante la formación de radicales libres (Yu and Wang 2007, Ashwar, Shah y col. 2014). Ciesla y col. (Cieśła, Sartowska y col. 2015) reportaron un aumento en la cantidad de granos de almidón de papa de menor tamaño (entre 5-10 μm) luego de la exposición a radiación gamma con dosis de 30 kGy.

Para distintas variedades de almidón de papa, se logró observar la fractura del grano de almidón como consecuencia de la desintegración causada por la penetración de la radiación. El número de granos fracturados aumentó con la dosis de irradiación (Chung and Liu 2010, Gani, Nazia y col. 2014). Por otro lado, algunos autores reportaron, a través de las observaciones de las micrografías SEM, que los granos de almidón provenientes de diversas fuentes no fueron afectados luego de ser sometidos diferentes dosis (entre 3 kGy y 500 kGy) de

radiación gamma (Liu, Ma y col. 2012, Othman, Hassan y col. 2015, Atrous, Benbettaieb y col. 2017).

Se encuentra una gran cantidad de trabajos publicados sobre los efectos de radiación gamma sobre el almidón; sin embargo, son muy pocos los casos en donde se utilizó esta técnica para generar nanopartículas de almidón. Entre ellos, se encuentra el de Akhavan y col. (Akhavan and Ataevarjovi 2012), quienes demostraron que la radiación gamma resulta un método efectivo para reducir el tamaño de partículas basadas en almidón soluble parcialmente hidrolizado. En dicho trabajo, se realizó la radiación Gamma (20 kGy) a partículas de diámetro de (82 ± 7) nm utilizando diferentes tipos de surfactantes, obteniendo nanopartículas de tamaños entre (15 ± 2) nm y (42 ± 5) nm. El segundo trabajo, que resulta más relevante respecto de la generación de nanopartículas mediante radiación gamma y que fue publicado previamente por otro integrante del grupo (Lamanna, Morales y col. 2013), mostró la generación de nanopartículas a partir de una solución al 1 % de almidón de mandioca y almidón waxy, irradiadas a 20 KGy, con una fuente de rayos gamma de Cobalto-60 (^{60}Co). Las nanopartículas resultaron amorfas y de tamaños (31 ± 5) nm y (41 ± 7) nm para el almidón de mandioca y waxy, respectivamente. La metodología desarrollada en este trabajo fue también empleada en esta Tesis para la elaboración de nanopartículas de almidón con radiación gamma con el objetivo de aplicarlas en materiales autoreforzados de almidón y PBAT.

1.5.5.2 Autoreforzados de almidón nativo

El desarrollo de materiales nanocompuestos de almidón ha sido y está siendo ampliamente estudiado con el objetivo de solucionar los problemas de los materiales de base almidón (Ghanbari, Tabarsa y col. 2018, Li, Tian y col. 2018, Balakrishnan, Sreekala y col. 2019). Varios autores han reportado el empleo de nanocargas orgánicas e inorgánicas como refuerzo en películas de matriz almidón (Guz, Fama y col. 2017, Li, Zhou y col. 2019, Tibolla, Pelissari y col. 2019). Para que se produzca la sinergia entre las propiedades del material compuesto es necesaria una buena interacción entre la nanocarga y la matriz polimérica. En los casos en los que no existe una buena interacción, se han desarrollado modificaciones químicas en uno o en ambos componentes para lograrla (Ning, Xingxiang y col. 2009, Castillo, López y col. 2013, Perotti, Tronto y col. 2014). Si el refuerzo es derivado del mismo material que la matriz, como es

en el caso de los materiales autoreforzados, entonces no es necesaria la búsqueda de un tratamiento para la compatibilización entre ambos (Teodoro, Mali y col. 2015). Además, el empleo de refuerzo y matriz con índices de refracción similares brinda una ventaja adicional desde el punto de vista de la transparencia del material compuesto. En este contexto, se ha evaluado la influencia de la adición de nanopartículas de almidón en películas de base almidón (García, Ribba y col. 2009, García, Ribba y col. 2011, Shi, Wang y col. 2013, Shi, Wang y col. 2013, Jiang, Liu y col. 2016). El efecto de la incorporación de nanopartículas de almidón elaboradas por hidrólisis ácida fue estudiado tanto en películas de almidón de mandioca (García, Ribba y col. 2009) como en películas de almidón waxy (García, Ribba y col. 2011), desarrolladas mediante la técnica de casting. En ambos trabajos, se reportó un aumento en el módulo de Young de las películas autoreforzadas en comparación a los materiales sin refuerzo. Sin embargo, se encontró una discrepancia respecto a los valores obtenidos para la permeabilidad al vapor de agua (WVP). Mientras que la WVP disminuyó un 40 % en las películas autoreforzadas de almidón de mandioca en relación a las películas no reforzadas, se observó un aumento de un 70 % en esta propiedad para las películas de almidón de waxy con nanocargas. Los autores atribuyen este incremento a una fuerte asociación de las nanopartículas de almidón con los dominios ricos en glicerol dentro de la matriz waxy. Esta asociación conduce a la formación de “nanocordones” (observados por SEM), a través de los cuales se produce la difusión de las moléculas de vapor de agua, aumentando WVP. Jiang y col. (Jiang, Liu y col. 2016) incorporaron diferentes porcentajes de nanopartículas de almidón de papa elaboradas por hidrólisis enzimática a películas de almidón nativo. Los autores reportaron el mayor valor de tensión a rotura y el menor valor de WVP de los autoreforzados cuando se adicionó un 6 % de nanopartículas, evidenciando una efectiva adhesión entre la matriz y el refuerzo. Por el contrario, empleando porcentajes de nanopartículas mayores al 6 %, se observó una disminución en la tensión, atribuida a la aglomeración de las nanopartículas, y un aumento en WVP, asociado a la presencia de un mayor número de grupos hidroxilos, conduciendo a una mayor afinidad con el agua

En particular, no se han encontrado publicaciones referidas a materiales autoreforzados de almidón nativo desarrollados por extrusión empleando nanopartículas de almidón elaboradas por molienda mecánica.

1.5.5.3 Autoreforzados de almidón y PBAT

A pesar de la diversidad de compatibilizantes utilizados en mezclas de almidón y PBAT, no resulta sencillo romper el grano de almidón en presencia del PBAT (Olivato, Grossmann y col. 2012). Por lo tanto, la separación de fase entre ambos polímeros sigue siendo actualmente foco de investigación (Nunes, Marinho y col. 2018, Garalde, Thipmanee y col. 2019, Ivanič, Kováčová y col. 2019, Zhang, He y col. 2019). Una alternativa para mejorar la compatibilidad entre el almidón y el PBAT, que no está muy explorada en la literatura, surge a partir de la adición de nanocargas (Someya, Kondo y col. 2007, Olivato, Marini y col. 2015, Lendvai, Apostolov y col. 2017). Las nanopartículas más frecuentemente utilizadas en la literatura son las cargas hidrofílicas (Someya, Kondo y col. 2007, Mohanty and Nayak 2009), ya que presentan más grupos OH que pueden formar enlaces hidrogeno con el polímero hidrofílico de la mezcla (almidón) (Angellier, Choisnard y col. 2004, García, Ribba y col. 2011, Le Corre and Angellier-Coussy 2014), mejorando la dispersión de la carga y, por lo tanto, las propiedades mecánicas, térmicas y de biodegradabilidad de las películas. El efecto de nanocargas hidrofóbicas fue evaluado en nanocompuestos de PBAT. Mohanty y Nayak (Mohanty y Nayak 2012) demostraron que las nanoarcillas hidrofóbicas mejoran la estabilidad térmica de nanocompuestos de PBAT debido a su capacidad para actuar como barrera al calor. Lendvai y col. (Lendvai, Apostolov y col. 2017) mostraron que la adición de bentonita en nanocompuestos de matriz PBAT/TPS condujo al desarrollo de una fase continua del PBAT, con un aumento en la deformación a rotura, mientras que el agregado de montmorillonita organofílica no afectó las propiedades mecánicas de las mezclas. Olivato y col. (Olivato, Marini y col. 2015) encontraron que el agregado de un 3 % p/p de nanoarcilla en películas de almidón y PBAT produce una mejora en la compatibilidad entre los polímeros conduciendo a aumentos de un 300 % en el módulo de Young y un 150 % en la tensión a rotura, respecto del material de almidón.

Hasta el día de la fecha, no se han encontrado estudios en materiales de base almidón/PBAT autorreforzados con nanopartículas de almidón, siendo entonces un tema novedoso e interesante para investigar. Es bien conocido que las nanopartículas de almidón son cargas hidrofílicas. Angellier y col. (Angellier, Choisnard y col. 2004) mostraron que las nanopartículas de almidón se caracterizan por presentar una superficie rica en grupos OH. Esta particularidad,

hace que las nanopartículas puedan resultar un potencial compatibilizante en la mezcla de almidón/PBAT.

1.6. OBJETIVOS

En el marco de los antecedentes expuestos, el objetivo general y los objetivos específicos son presentados a continuación.

1.6.1 Objetivo general

El objetivo general del trabajo de Tesis es generar nuevo conocimiento científico-tecnológico en el tema de películas biodegradables de base almidón, desarrolladas mediante la técnica de evaporación de solvente, de escala laboratorio, y la de extrusión seguida de termo-compresión o de calandrado, escalable industrialmente.

1.6.2 Objetivos específicos

Objetivo 1: Obtención de películas comestibles, a base de almidón de mandioca nativo, con una baja retrogradación, mediante el método de evaporación de solvente. Evaluación del ácido cítrico como agente reticulante.

Objetivo 2: Obtención de películas de base almidón mediante una técnica escalable industrialmente. Desarrollo de los procesos de extrusión de almidón y posterior obtención de películas por calandrado o termo-compresión.

Objetivo 3: Obtención de películas biodegradables que contengan almidón y presenten una mejora en la respuesta frente a la humedad y un incremento en la resistencia mecánica y deformación a rotura, empleando la técnica de extrusión. Desarrollo de mezclas de almidón con Poli(butilén adipato co tereftalato) (PBAT) empleando diferentes compatibilizantes.

Objetivo 4: Obtención de películas de almidón con mejoras en las propiedades mecánicas y de transporte. Desarrollo de películas autoreforzadas de almidón empleando como refuerzo nanopartículas de almidón.

Objetivo 4.1. Obtención de Nanopartículas de almidón utilizando técnicas de fácil traspaso a la industria como la radiación gamma y la molienda mecánica.

Objetivo 4.2. Obtención de películas de almidón autoreforzadas con las nanopartículas de almidón obtenidas en el objetivo 4.1.

Objetivo 4.3. Obtención de películas de almidón y PBAT autoreforzadas con las nanopartículas de almidón obtenidas en el objetivo 4.1.

1.7. REFERENCIAS

(1999). "High-dose irradiation: wholesomeness of food irradiated with doses above 10 kGy. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Study Group." World Health Organ Tech Rep Ser **890**: i-vi, 1-197.

Akhavan, A. and E. Ataevarjovi (2012). "The effect of gamma irradiation and surfactants on the size distribution of nanoparticles based on soluble starch." Radiation Physics and Chemistry **81**(7): 913-914.

Aleksieva, K. and N. D. Yordanov (2012). "EPR investigation of some gamma-irradiated excipients." Radiation Effects and Defects in Solids **167**(9): 685-689.

Angellier, H., L. Choisnard, S. Molina-Boisseau, P. Ozil and A. Dufresne (2004). "Optimization of the Preparation of Aqueous Suspensions of Waxy Maize Starch Nanocrystals Using a Response Surface Methodology." Biomacromolecules **5**(4): 1545-1551.

Ashwar, B. A., A. Shah, A. Gani, S. A. Rather, S. M. Wani, I. A. Wani, F. A. Masoodi and A. Gani (2014). "Effect of gamma irradiation on the physicochemical properties of alkali-extracted rice starch." Radiation Physics and Chemistry **99**: 37-44.

Atrous, H., N. Benbettaieb, M. Chouaibi, H. Attia and D. Ghorbel (2017). "Changes in wheat and potato starches induced by gamma irradiation: A comparative macro and microscopic study." International Journal of Food Properties **20**(7): 1532-1546.

Azizi Samir, M. A. S., F. Alloin, J.-Y. Sanchez and A. Dufresne (2004). "Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene)." Polymer **45**(12): 4149-4157.

- Balakrishnan, P., M. S. Sreekala, V. G. Geethamma, N. Kalarikkal, V. Kokol, T. Volova and S. Thomas (2019). "Physicochemical, mechanical, barrier and antibacterial properties of starch nanocomposites crosslinked with pre-oxidised sucrose." Industrial Crops and Products **130**: 398-408.
- Banks, W., C. T. Greenwood and D. D. Muir (1973). "The Characterization of Starch and its Components. Part 5. Observations on the Quantitative Acid Hydrolysis of Starch and Glycogen." Starch - Stärke **25**(12): 405-408.
- Bao, J., Z. Ao and J.-I. Jane (2005). "Characterization of Physical Properties of Flour and Starch Obtained from Gamma-Irradiated White Rice." Starch - Stärke **57**(10): 480-487.
- Bashir, K., T. L. Swer, K. S. Prakash and M. Aggarwal (2017). "Physico-chemical and functional properties of gamma irradiated whole wheat flour and starch." LWT - Food Science and Technology **76**: 131-139.
- Bemiller (1965). "Acid hydrolysis and other lytic reactions of starch." In: WHISTLER R.L. Starch: Chemistry and Technology. New York, Academic Press, : 495-516.
- Ben Bettaïeb, N., M. T. Jerbi and D. Ghorbel (2014). "Gamma radiation influences pasting, thermal and structural properties of corn starch." Radiation Physics and Chemistry **103**: 1-8.
- Bertolini, A. C., C. Mestres, P. Colonna and J. Raffi (2001). "Free radical formation in UV- and gamma-irradiated cassava starch." Carbohydrate Polymers **44**(3): 269-271.
- Bhat, R. and A. A. Karim (2009). "Impact of Radiation Processing on Starch." Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety **8**(2): 44-58.
- Biduski, B., F. T. d. Silva, W. M. d. Silva, S. L. d. M. E. Halal, V. Z. Pinto, A. R. G. Dias and E. d. R. Zavaraze (2017). "Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films." Food Chemistry **214**: 53-60.
- Buléon, A., P. Colonna, V. Planchot and S. Ball (1998). "Starch granules: structure and biosynthesis." International Journal of Biological Macromolecules **23**(2): 85-112.
- Buléon, A., G. Véronèse and J.-L. Putaux (2007). "Self-Association and Crystallization of Amylose." Australian Journal of Chemistry **60**(10): 706-718.
- Burros, B. C., L. A. Young and P. A. Carroad (1987). "Kinetics of Corn Meal Gelatinization at High Temperature and Low Moisture." Journal of Food Science **52**(5): 1372-1376.
- Cano, A., A. Jiménez, M. Cháfer, C. González and A. Chiralt (2014). "Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties." Carbohydrate Polymers **111**: 543-555.
- Castillo, L., O. López, C. López, N. Zaritzky, M. A. García, S. Barbosa and M. Villar (2013). "Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles." Carbohydrate Polymers **95**(2): 664-674.
- Cieśla, K., B. Sartowska and E. Królak (2015). "SEM studies of the structure of the gels prepared from untreated and radiation modified potato starch." Radiation Physics and Chemistry **106**: 289-302.
- Colivet, J. and R. A. Carvalho (2017). "Hydrophilicity and physicochemical properties of chemically modified cassava starch films." Industrial Crops and Products **95**: 599-607.

- Copeland, L., J. Blazek, H. Salman and M. C. Tang (2009). "Form and functionality of starch." Food Hydrocolloids **23**(6): 1527-1534.
- Chang, Y. P., P. B. Cheah and C. C. Seow (2000). "Plasticizing—Antiplasticizing Effects of Water on Physical Properties of Tapioca Starch Films in the Glassy State." Journal of Food Science **65**(3): 445-451.
- Chaudhary, A. L., M. Miler, P. J. Torley, P. A. Sopade and P. J. Halley (2008). "Amylose content and chemical modification effects on the extrusion of thermoplastic starch from maize." Carbohydrate Polymers **74**(4): 907-913.
- Chen, P., L. Yu, T. Kealy, L. Chen and L. Li (2007). "Phase transition of starch granules observed by microscope under shearless and shear conditions." Carbohydrate Polymers **68**(3): 495-501.
- Chen, Y., L. Yu, X. Ge, H. Liu, A. Ali, Y. Wang and L. Chen (2019). "Preparation and characterization of edible starch film reinforced by laver." International Journal of Biological Macromolecules **129**: 944-951.
- Chung, H.-J. and Q. Liu (2009). "Effect of Gamma Irradiation on Molecular Structure and Physicochemical Properties of Corn Starch." Journal of Food Science **74**(5): C353-C361.
- Chung, H.-J. and Q. Liu (2010). "Molecular structure and physicochemical properties of potato and bean starches as affected by gamma-irradiation." International Journal of Biological Macromolecules **47**(2): 214-222.
- Chung, H. J. and Q. Liu (2009). "Effect of gamma irradiation on molecular structure and physicochemical properties of corn starch." J Food Sci **74**(5): C353-361.
- Chung, H. J. and Q. Liu (2010). "Molecular structure and physicochemical properties of potato and bean starches as affected by gamma-irradiation." Int J Biol Macromol **47**(2): 214-222.
- Da Róz, A. L., M. D. Zambon, A. A. S. Curvelo and A. J. F. Carvalho (2011). "Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties." Industrial Crops and Products **33**(1): 152-157.
- Dalmas, F., J.-Y. Cavaillé, C. Gauthier, L. Chazeau and R. Dendievel (2007). "Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions." Composites Science and Technology **67**(5): 829-839.
- Das, A., R. Uppaluri and C. Das (2019). "Feasibility of poly-vinyl alcohol/starch/glycerol/citric acid composite films for wound dressing applications." International Journal of Biological Macromolecules **131**: 998-1007.
- De Kerf, M., W. Mondelaers, P. Lahorte, C. Vervaet and J. P. Remon (2001). "Characterisation and disintegration properties of irradiated starch." Int J Pharm **221**(1-2): 69-76.
- del Rosario Salazar-Sánchez, M., S. D. Campo-Eraza, H. S. Villada-Castillo and J. F. Solanilla-Duque (2019). "Structural changes of cassava starch and polylactic acid films submitted to biodegradation process." International Journal of Biological Macromolecules **129**: 442-447.
- Deng, J., K. Li, E. Harkin-Jones, M. Price, N. Karnachi, A. Kelly, J. Vera-Sorroche, P. Coates, E. Brown and M. Fei (2014). "Energy monitoring and quality control of a single screw extruder." Applied Energy **113**: 1775-1785.

- Domene-López, D., M. M. Guillén, I. Martín-Gullón, J. C. García-Quesada and M. G. Montalbán (2018). "Study of the behavior of biodegradable starch/polyvinyl alcohol/rosin blends." Carbohydrate Polymers **202**: 299-305.
- Donovan, J. W. (1979). "Phase transitions of the starch–water system." Biopolymers **18**(2): 263-275.
- Dubief, D., E. Samain and A. Dufresne (1999). Polysaccharide Microcrystals Reinforced Amorphous Poly(??-hydroxyoctanoate) Nanocomposite Materials.
- Dufresne, A. (2014). "Crystalline starch based nanoparticles." Current Opinion in Colloid & Interface Science **19**(5): 397-408.
- Ezekiel, R., G. Rana, N. Singh and S. Singh (2007). "Physicochemical, thermal and pasting properties of starch separated from γ -irradiated and stored potatoes." Food Chemistry **105**(4): 1420-1429.
- Fourati, Y., Q. Tarrés, P. Mutjé and S. Boufi (2018). "PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties." Carbohydrate Polymers **199**: 51-57.
- Fundo, J. F., R. Fernandes, P. M. Almeida, A. Carvalho, G. Feio, C. L. M. Silva and M. A. C. Quintas (2014). "Molecular mobility, composition and structure analysis in glycerol plasticised chitosan films." Food Chemistry **144**: 2-8.
- Gani, A., T. Gazanfar, R. Jan, S. M. Wani and F. A. Masoodi (2013). "Effect of gamma irradiation on the physicochemical and morphological properties of starch extracted from lotus stem harvested from Dal lake of Jammu and Kashmir, India." Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences **12**(2): 109-115.
- Gani, A., S. Nazia, S. A. Rather, S. M. Wani, A. Shah, M. Bashir, F. A. Masoodi and A. Gani (2014). "Effect of γ -irradiation on granule structure and physicochemical properties of starch extracted from two types of potatoes grown in Jammu & Kashmir, India." LWT - Food Science and Technology **58**(1): 239-246.
- Garalde, R. A., R. Thipmanee, P. Jariyasakoolroj and A. Sane (2019). "The effects of blend ratio and storage time on thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) films." Heliyon **5**(3): e01251.
- García, M. A., M. N. Martino and N. E. Zaritzky (2000). "Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films." Starch - Stärke **52**(4): 118-124.
- García, N., L. Famá, N. D'Accorso and S. Goyanes (2015). Biodegradable Starch Nanocomposites. Eco-friendly Polymer Nanocomposites, Springer: 17-77.
- García, N. L., L. Famá, N. B. D'Accorso and S. Goyanes (2015). Biodegradable Starch Nanocomposites. Eco-friendly Polymer Nanocomposites: Processing and Properties. V. K. Thakur and M. K. Thakur. New Delhi, Springer India: 17-77.
- García, N. L., L. Ribba, A. Dufresne, M. Aranguren and S. Goyanes (2011). "Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals." Carbohydrate Polymers **84**(1): 203-210.
- García, N. L., L. Ribba, A. Dufresne, M. I. Aranguren and S. Goyanes (2009). "Physico-Mechanical Properties of Biodegradable Starch Nanocomposites." Macromolecular Materials and Engineering **294**(3): 169-177.

García, P. S., M. V. E. Grossmann, M. A. Shirai, M. M. Lazaretti, F. Yamashita, C. M. O. Muller and S. Mali (2014). "Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films." *Industrial Crops and Products* **52**: 305-312.

Gaudin, S., D. Lourdin, D. Le Botlan, J. L. Ilari and P. Colonna (1999). "Plasticisation and Mobility in Starch-Sorbitol Films." *Journal of Cereal Science* **29**(3): 273-284.

Ghanbari, A., T. Tabarsa, A. Ashori, A. Shakeri and M. Mashkour (2018). "Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing." *International Journal of Biological Macromolecules* **112**: 442-447.

Ghanbarzadeh, B., H. Almasi and A. A. Entezami (2011). "Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose." *Industrial Crops and Products* **33**(1): 229-235.

Ghosh Dastidar, T. and A. N. Netravali (2012). "'Green' crosslinking of native starches with malonic acid and their properties." *Carbohydrate Polymers* **90**(4): 1620-1628.

Godavarti, S. and M. Karwe (1997). "Determination of specific mechanical energy distribution on a twin-screw extruder." *Journal of agricultural engineering research* **67**(4): 277-287.

Guarás, M. P., L. N. Ludueña and V. A. Alvarez (2017). Chapter 4 - Development of Biodegradable Products from Modified Starches. *Starch-Based Materials in Food Packaging*. M. A. Villar, S. E. Barbosa, M. A. García, L. A. Castillo and O. V. López, Academic Press: 77-124.

Gul, K., A. K. Singh and R. G. Sonkawade (2016). "Physicochemical, thermal and pasting characteristics of gamma irradiated rice starches." *International Journal of Biological Macromolecules* **85**: 460-466.

Guz, L., L. Fama, R. Candal and S. Goyanes (2017). "Size effect of ZnO nanorods on physicochemical properties of plasticized starch composites." *Carbohydr Polym* **157**: 1611-1619.

Hsieh, C.-F., W. Liu, J. K. Whaley and Y.-C. Shi (2019). "Structure and functional properties of waxy starches." *Food Hydrocolloids* **94**: 238-254.

Imam, S., P. Cinelli, S. H. Gordon and E. Chiellini (2005). *Characterization of Biodegradable Composite Films Prepared from Blends of Poly(Vinyl Alcohol), Cornstarch, and Lignocellulosic Fiber*.

Ivanič, F., M. Kováčová and I. Chodák (2019). "The effect of plasticizer selection on properties of blends poly(butylene adipate-co-terephthalate) with thermoplastic starch." *European Polymer Journal* **116**: 99-105.

Jeong, O. and M. Shin (2018). "Preparation and stability of resistant starch nanoparticles, using acid hydrolysis and cross-linking of waxy rice starch." *Food Chemistry* **256**: 77-84.

Ji, Z., L. Yu, H. Liu, X. Bao, Y. Wang and L. Chen (2017). "Effect of pressure with shear stress on gelatinization of starches with different amylose/amylopectin ratios." *Food Hydrocolloids* **72**: 331-337.

Jiang, S., C. Liu, X. Wang, L. Xiong and Q. Sun (2016). "Physicochemical properties of starch nanocomposite films enhanced by self-assembled potato starch nanoparticles." *LWT - Food Science and Technology* **69**: 251-257.

Jordan, J., K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf and I. Jasiuk (2005). "Experimental trends in polymer nanocomposites—a review." *Materials Science and Engineering: A* **393**(1): 1-11.

- Kainuma, K. and D. French (1972). "Naegeli amylopectin and its relationship to starch granule structure. II. Role of water in crystallization of B-starch." *Biopolymers* **11**(11): 2241-2250.
- Kalambur, S. and S. S. H. Rizvi (2006). "An Overview of Starch-Based Plastic Blends from Reactive Extrusion." *Journal of Plastic Film & Sheeting* **22**(1): 39-58.
- Kassaei, M. Z., A. Akhavan, N. Sheikh and R. Beteshobabrud (2008). "γ-Ray synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles with antibacterial activities." *Radiation Physics and Chemistry* **77**(9): 1074-1078.
- Kelly, A. L., E. C. Brown and P. D. Coates (2006). "The effect of screw geometry on melt temperature profile in single screw extrusion." *Polymer Engineering & Science* **46**(12): 1706-1714.
- Khalid, S., L. Yu, M. Feng, L. Meng, Y. Bai, A. Ali, H. Liu and L. Chen (2018). "Development and characterization of biodegradable antimicrobial packaging films based on polycaprolactone, starch and pomegranate rind hybrids." *Food Packaging and Shelf Life* **18**: 71-79.
- Khanoonkon, N., R. Yoksan and A. A. Ogale (2016). "Effect of stearic acid-grafted starch compatibilizer on properties of linear low density polyethylene/thermoplastic starch blown film." *Carbohydrate Polymers* **137**: 165-173.
- Kim, H.-Y., S. S. Park and S.-T. Lim (2015). "Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **126**: 607-620.
- Kim, H. Y., D. J. Park, J. Y. Kim and S. T. Lim (2013). "Preparation of crystalline starch nanoparticles using cold acid hydrolysis and ultrasonication." *Carbohydr Polym* **98**(1): 295-301.
- Kizil, R., J. Irudayaraj and K. Seetharaman (2002). "Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**(14): 3912-3918.
- Kong, X. (2018). *Gamma Irradiation of Starch. Physical Modifications of Starch*. Z. Sui and X. Kong. Singapore, Springer Singapore: 63-96.
- Kong, X., X. Zhou, Z. Sui and J. Bao (2016). "Effects of gamma irradiation on physicochemical properties of native and acetylated wheat starches." *Int J Biol Macromol* **91**: 1141-1150.
- Kumar, P., K. S. Prakash, K. Jan, T. L. Swer, S. Jan, R. Verma, K. Deepika, M. Z. Dar, K. Verma and K. Bashir (2017). "Effects of gamma irradiation on starch granule structure and physicochemical properties of brown rice starch." *Journal of Cereal Science* **77**: 194-200.
- Lai, L. and J. Kokini (1991). "Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion.(A review)." *Biotechnology progress* **7**(3): 251-266.
- Lamanna, M., N. J. Morales, N. L. García and S. Goyanes (2013). "Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation: Potential application as starch matrix filler." *Carbohydrate Polymers* **97**(1): 90-97.
- Le Corre, D. and H. Angellier-Coussy (2014). "Preparation and application of starch nanoparticles for nanocomposites: A review." *Reactive and Functional Polymers* **85**: 97-120.
- Le Corre, D., J. Bras and A. Dufresne (2010). "Starch Nanoparticles: A Review." *Biomacromolecules* **11**(5): 1139-1153.
- Lee, J.-S., M.-L. Ee, K.-H. Chung and Z. Othman (2013). "Formation of resistant corn starches induced by gamma-irradiation." *Carbohydrate Polymers* **97**(2): 614-617.

- Lendvai, L., A. Apostolov and J. Karger-Kocsis (2017). "Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate)." Carbohydrate Polymers **173**: 566-572.
- Li, H. and M. A. Huneault (2011). "Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends." Journal of Applied Polymer Science **119**(4): 2439-2448.
- Li, J., M. Zhou, G. Cheng, F. Cheng, Y. Lin and P.-X. Zhu (2019). "Fabrication and characterization of starch-based nanocomposites reinforced with montmorillonite and cellulose nanofibers." Carbohydrate Polymers **210**: 429-436.
- Li, M., P. Liu, W. Zou, L. Yu, F. Xie, H. Pu, H. Liu and L. Chen (2011). "Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents." Journal of Food Engineering **106**(1): 95-101.
- Li, M., X. Tian, R. Jin and D. Li (2018). "Preparation and characterization of nanocomposite films containing starch and cellulose nanofibers." Industrial Crops and Products **123**: 654-660.
- Li, X., Y. Qin, C. Liu, S. Jiang, L. Xiong and Q. Sun (2016). "Size-controlled starch nanoparticles prepared by self-assembly with different green surfactant: The effect of electrostatic repulsion or steric hindrance." Food Chemistry **199**: 356-363.
- Liu, C., S. Jiang, S. Zhang, T. Xi, Q. Sun and L. Xiong (2016). "Characterization of edible corn starch nanocomposite films: The effect of self-assembled starch nanoparticles." Starch - Stärke **68**(3-4): 239-248.
- Liu, D., Q. Wu, H. Chen and P. R. Chang (2009). "Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro- to nanometer." Journal of Colloid and Interface Science **339**(1): 117-124.
- Liu, H., F. Xie, L. Yu, L. Chen and L. Li (2009). "Thermal processing of starch-based polymers." Progress in Polymer Science **34**(12): 1348-1368.
- Liu, T., Y. Ma, S. Xue and J. Shi (2012). "Modifications of structure and physicochemical properties of maize starch by γ -irradiation treatments." LWT - Food Science and Technology **46**(1): 156-163.
- López, O. V., N. E. Zaritzky, M. V. E. Grossmann and M. A. García (2013). "Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion." Journal of Food Engineering **116**(2): 286-297.
- Lourdin, D., H. Bizot and P. Colonna (1997). ""Antiplasticization" in starch-glycerol films?" Journal of Applied Polymer Science **63**(8): 1047-1053.
- Lu, Z.-H., E. Donner, R. Y. Yada and Q. Liu (2012). "Rheological and structural properties of starches from γ -irradiated and stored potatoes." Carbohydrate Polymers **87**(1): 69-75.
- Maiti, S., D. Ray and D. Mitra (2012). "Role of Crosslinker on the Biodegradation Behavior of Starch/Polyvinylalcohol Blend Films." Journal of Polymers and the Environment **20**(3): 749-759.
- Mali, S., M. Grossmann, M. García, M. N. Martino and N. Zaritzky (2008). Antiplasticizing effect of glycerol and sorbitol on the properties of cassava starch Films.
- Mali, S., M. V. E. Grossmann, M. A. García, M. N. Martino and N. E. Zaritzky (2006). "Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources." Journal of Food Engineering **75**(4): 453-460.

- Manoel, A. F., P. I. C. Claro, L. H. C. Mattoso, J. M. Marconcini and G. L. Mantovani (2017). "Thermoplastic Waxy Starch Films Processed by Extrusion and Pressing: Effect of Glycerol and Water Concentration." Materials Research **20**: 353-357.
- Maran, J. P., V. Sivakumar, K. Thirugnanasambandham and R. Sridhar (2014). "Degradation behavior of biocomposites based on cassava starch buried under indoor soil conditions." Carbohydrate Polymers **101**: 20-28.
- Marques, P. T., A. M. F. Lima, G. Bianco, J. B. Laurindo, R. Borsali, J. F. Le Meins and V. Soldi (2006). "Thermal properties and stability of cassava starch films cross-linked with tetraethylene glycol diacrylate." Polymer Degradation and Stability **91**(4): 726-732.
- Martins, A. B. and R. M. C. Santana (2016). "Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends." Carbohydrate Polymers **135**: 79-85.
- Masina, N., Y. E. Choonara, P. Kumar, L. C. du Toit, M. Govender, S. Indermun and V. Pillay (2017). "A review of the chemical modification techniques of starch." Carbohydrate Polymers **157**: 1226-1236.
- McGrance, S. J., H. J. Cornell and C. J. Rix (1998). "A Simple and Rapid Colorimetric Method for the Determination of Amylose in Starch Products." Starch - Stärke **50**(4): 158-163.
- Mendes, L. C., D. F. Silva and A. S. Lino (2012). "Linear Low-Density Polyethylene and Zirconium Phosphate Nanocomposites: Evidence from Thermal, Thermo-Mechanical, Morphological and Low-Field Nuclear Magnetic Resonance Techniques." Journal of Nanoscience and Nanotechnology **12**(12): 8867-8873.
- Menzel, C., E. Olsson, T. S. Plivelic, R. Andersson, C. Johansson, R. Kuktaite, L. Järnström and K. Koch (2013). "Molecular structure of citric acid cross-linked starch films." Carbohydrate Polymers **96**(1): 270-276.
- Milotskyi, R., C. Bliard, D. Tusseau and C. Benoit (2018). "Starch carboxymethylation by reactive extrusion: Reaction kinetics and structure analysis." Carbohydrate Polymers **194**: 193-199.
- Minakawa, A. F. K., P. C. S. Faria-Tischer and S. Mali (2019). "Simple ultrasound method to obtain starch micro- and nanoparticles from cassava, corn and yam starches." Food Chemistry **283**: 11-18.
- Mohanty, S. and S. Kumar Nayak (2012). Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with organically modified nanoclays.
- Mohanty, S. and S. K. Nayak (2009). "Starch based biodegradable PBAT nanocomposites: Effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability behavior." International Journal of Plastics Technology **13**(2): 163-185.
- Muller, J., C. González-Martínez and A. Chiralt (2017). "Poly(lactic) acid (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding." European Polymer Journal **95**: 56-70.
- Nataraj, D., S. Sakkara, M. Hn and N. Reddy (2018). "Properties and applications of citric acid crosslinked banana fibre-wheat gluten films." Industrial Crops and Products **124**: 265-272.
- Ning, W., Z. Xingxiang, H. Na and F. Jianming (2009). Effects of Water on the Properties of Thermoplastic Starch Poly(lactic acid) Blend Containing Citric Acid.

Nunes, M. A. B. S., V. A. D. Marinho, G. A. M. Falcão, E. L. Canedo, M. A. G. Bardi and L. H. Carvalho (2018). "Rheological, mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends and its biocomposite with babassu mesocarp." *Polymer Testing* **70**: 281-288.

Ocloo, F. C. K., A. Minnaar and N. M. Emmambux (2014). "Effects of gamma irradiation and stearic acid, alone and in combination, on functional, structural, and molecular characteristics of high amylose maize starch." *Starch - Stärke* **66**(7-8): 624-635.

Ochoa-Yepes, O., L. Di Giorgio, S. Goyanes, A. Mauri and L. Famá (2019). "Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films." *Carbohydrate Polymers* **208**: 221-231.

Ogunsona, E., E. Ojogbo and T. Mekonnen (2018). "Advanced material applications of starch and its derivatives." *European Polymer Journal* **108**: 570-581.

Olivato, J. B., M. V. E. Grossmann, A. P. Bilck and F. Yamashita (2012). "Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films." *Carbohydrate Polymers* **90**(1): 159-164.

Olivato, J. B., J. Marini, E. Pollet, F. Yamashita, M. V. E. Grossmann and L. Avérous (2015). "Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay." *Carbohydrate Polymers* **118**: 250-256.

Olsson, E., M. S. Hedenqvist, C. Johansson and L. Järnström (2013). "Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films." *Carbohydrate Polymers* **94**(2): 765-772.

Olsson, E., C. Menzel, C. Johansson, R. Andersson, K. Koch and L. Jarnstrom (2013). "The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid." *Carbohydr Polym* **98**(2): 1505-1513.

Oniszczyk, T., A. Wójtowicz, A. Oniszczyk, M. Mitrus, M. Combrzyński, M. Kręcisz and L. Mościcki (2015). "Effect of Processing Conditions on Selected Properties of Starch-based Biopolymers." *Agriculture and Agricultural Science Procedia* **7**: 192-197.

Othman, Z., O. Hassan and K. Hashim (2015). "Physicochemical and thermal properties of gamma-irradiated sago (Metroxylon sago) starch." *Radiation Physics and Chemistry* **109**: 48-53.

Pattanayaiying, R., A. Sane, P. Photjanataree and C. N. Cutter (2019). "Thermoplastic starch/polybutylene adipate terephthalate film coated with gelatin containing nisin Z and lauric arginate for control of foodborne pathogens associated with chilled and frozen seafood." *International Journal of Food Microbiology* **290**: 59-67.

Paulos, G., Y. Mrestani, F. Heyroth, T. Gebre-Mariam and R. H. H. Neubert (2016). "Fabrication of acetylated dioscorea starch nanoparticles: Optimization of formulation and process variables." *Journal of Drug Delivery Science and Technology* **31**: 83-92.

Pelissari, F. M., D. C. Ferreira, L. B. Louzada, F. dos Santos, A. C. Corrêa, F. K. V. Moreira and L. H. Mattoso (2019). Chapter 10 - Starch-Based Edible Films and Coatings: An Eco-friendly Alternative for Food Packaging. *Starches for Food Application*. M. T. P. Silva Clerici and M. Schmiele, Academic Press: 359-420.

Perez Herrera, M., T. Vasanthan and L. Chen (2017). "Rheology of starch nanoparticles as influenced by particle size, concentration and temperature." *Food Hydrocolloids* **66**: 237-245.

- Perotti, G. F., J. Tronto, M. A. Bizeto, C. M. S. Izumi, M. L. A. Temperini, A. B. Lugão, D. F. Parra and V. R. L. Constantino (2014). "Biopolymer-clay nanocomposites: cassava starch and synthetic clay cast films." Journal of the Brazilian Chemical Society **25**: 320-330.
- Polesi, L. F., S. B. S. Sarmiento, J. d. Moraes, C. M. L. Franco and S. G. Canniatti-Brazaca (2016). "Physicochemical and structural characteristics of rice starch modified by irradiation." Food Chemistry **191**: 59-66.
- Pratiwi, M., D. N. Faridah and H. N. Lioe (2018). "Structural changes to starch after acid hydrolysis, debranching, autoclaving-cooling cycles, and heat moisture treatment (HMT): A review." Starch - Stärke **70**(1-2): 1700028.
- Preto, M., M. I. B. Tavares and E. P. d. Silva (2007). "Low-field NMR study of Nylon 6/silica composites." Polymer Testing **26**(4): 501-504.
- Pushpadass, H. A., D. B. Marx and M. A. Hanna (2008). "Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films." Starch - Stärke **60**(10): 527-538.
- Qiao, D., S. Li, L. Yu, B. Zhang, G. Simon and F. Jiang (2018). "Effect of alkanol surface grafting on the hydrophobicity of starch-based films." International Journal of Biological Macromolecules **112**: 761-766.
- Qiao, R. and L. Catherine Brinson (2009). "Simulation of interphase percolation and gradients in polymer nanocomposites." Composites Science and Technology **69**(3): 491-499.
- Qin, Y., C. Liu, S. Jiang, L. Xiong and Q. Sun (2016). "Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type." Industrial Crops and Products **87**: 182-190.
- Qiu, C., R. Chang, J. Yang, S. Ge, L. Xiong, M. Zhao, M. Li and Q. Sun (2017). "Preparation and characterization of essential oil-loaded starch nanoparticles formed by short glucan chains." Food Chemistry **221**: 1426-1433.
- Raffi, J. J. and J. P. L. Agnel (1983). "Influence of the physical structure of irradiated starches on their electron spin resonance spectra kinetics." The Journal of Physical Chemistry **87**(13): 2369-2373.
- Ramaraj, B. (2007). "Crosslinked poly(vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies." Journal of Applied Polymer Science **103**(2): 909-916.
- Raquez, J.-M., Y. Nabar, M. Srinivasan, B.-Y. Shin, R. Narayan and P. Dubois (2008). "Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion." Carbohydrate Polymers **74**(2): 159-169.
- Reddy, N. and Y. Yang (2010). "Citric acid cross-linking of starch films." Food Chemistry **118**(3): 702-711.
- Ribba, L., N. L. Garcia, N. D'Accorso and S. Goyanes (2017). Chapter 3 - Disadvantages of Starch-Based Materials, Feasible Alternatives in Order to Overcome These Limitations. Starch-Based Materials in Food Packaging. M. A. Villar, S. E. Barbosa, M. A. García, L. A. Castillo and O. V. López, Academic Press: 37-76.

- Saari, H., C. Fuentes, M. Sjöö, M. Rayner and M. Wahlgren (2017). "Production of starch nanoparticles by dissolution and non-solvent precipitation for use in food-grade Pickering emulsions." Carbohydrate Polymers **157**: 558-566.
- Sadeghi, R., Z. Daniella, S. Uzun and J. Kokini (2017). "Effects of starch composition and type of non-solvent on the formation of starch nanoparticles and improvement of curcumin stability in aqueous media." Journal of Cereal Science **76**: 122-130.
- SAINI, V. (1968). "Ionizing Radiation Effects on Starch as Shown by Staudinger Index and Differential Thermal Analysis." Journal of Food Science **33**(2): 136-138.
- Sanchez de la Concha, B. B., E. Agama-Acevedo, M. C. Nuñez-Santiago, L. A. Bello-Perez, H. S. Garcia and J. Alvarez-Ramirez (2018). "Acid hydrolysis of waxy starches with different granule size for nanocrystal production." Journal of Cereal Science **79**: 193-200.
- Santana, J. S., É. K. de Carvalho Costa, P. R. Rodrigues, P. R. C. Correia, R. S. Cruz and J. I. Druzian (2019). "Morphological, barrier, and mechanical properties of cassava starch films reinforced with cellulose and starch nanoparticles." Journal of Applied Polymer Science **136**(4): 47001.
- Shi, A.-m., D. Li, L.-j. Wang, B.-z. Li and B. Adhikari (2011). "Preparation of starch-based nanoparticles through high-pressure homogenization and miniemulsion cross-linking: Influence of various process parameters on particle size and stability." Carbohydrate Polymers **83**(4): 1604-1610.
- Shi, A.-m., L.-j. Wang, D. Li and B. Adhikari (2013). "Characterization of starch films containing starch nanoparticles. Part 2: Viscoelasticity and creep properties." Carbohydrate Polymers **96**(2): 602-610.
- Shi, A.-m., L.-j. Wang, D. Li and B. Adhikari (2013). "Characterization of starch films containing starch nanoparticles: Part 1: Physical and mechanical properties." Carbohydrate Polymers **96**(2): 593-601.
- Shi, R., Z. Zhang, Q. Liu, Y. Han, L. Zhang, D. Chen and W. Tian (2007). "Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending." Carbohydrate Polymers **69**(4): 748-755.
- Shokey A. S., H. M. A. (1993). "Properties of Irradiated Starches." Food Structure **12**(4).
- Silva, A. P. M., A. V. Oliveira, S. M. A. Pontes, A. L. S. Pereira, M. d. s. M. Souza Filho, M. F. Rosa and H. M. C. Azeredo (2019). "Mango kernel starch films as affected by starch nanocrystals and cellulose nanocrystals." Carbohydrate Polymers **211**: 209-216.
- Singh, H., N. S. Sodhi and N. Singh (2009). "Structure and Functional Properties of Acid Thinned Sorghum Starch." International Journal of Food Properties **12**(4): 713-725.
- Singh, S., N. Singh, R. Ezekiel and A. Kaur (2011). "Effects of gamma-irradiation on the morphological, structural, thermal and rheological properties of potato starches." Carbohydrate Polymers **83**(4): 1521-1528.
- Someya, Y., N. Kondo and M. Shibata (2007). "Biodegradation of poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate)/layered-silicate nanocomposites." Journal of Applied Polymer Science **106**(2): 730-736.
- Song, D., Y. S. Thio and Y. Deng (2011). "Starch nanoparticle formation via reactive extrusion and related mechanism study." Carbohydrate Polymers **85**(1): 208-214.

- Sreedhar, B., M. Sairam, D. K. Chattopadhyay, P. A. S. Rathnam and D. V. M. Rao (2005). "Thermal, mechanical, and surface characterization of starch–poly(vinyl alcohol) blends and borax-crosslinked films." Journal of Applied Polymer Science **96**(4): 1313-1322.
- Stagner, J. A., V. D. Alves and R. Narayan (2012). "Application and performance of maleated thermoplastic starch–poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends for films." Journal of Applied Polymer Science **126**(S1): E135-E142.
- Su, B., F. Xie, M. Li, P. A. Corrigan, L. Yu, X. Li and L. Chen (2009). Extrusion Processing of Starch Film.
- Sun, Q., G. Li, L. Dai, N. Ji and L. Xiong (2014). "Green preparation and characterisation of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallisation." Food Chemistry **162**: 223-228.
- Talja, R. A., H. Helén, Y. H. Roos and K. Jouppila (2007). "Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films." Carbohydrate Polymers **67**(3): 288-295.
- Tang, X. and S. Alavi (2011). "Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability." Carbohydrate Polymers **85**(1): 7-16.
- Teixeira, B. S., R. H. L. Garcia, P. Y. I. Takinami and N. L. del Mastro (2018). "Comparison of gamma radiation effects on natural corn and potato starches and modified cassava starch." Radiation Physics and Chemistry **142**: 44-49.
- Teodoro, A. P., S. Mali, N. Romero and G. M. de Carvalho (2015). "Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: Physical and mechanical characterization." Carbohydrate Polymers **126**: 9-16.
- Thakur, R., P. Pristijono, C. J. Scarlett, M. Bowyer, S. P. Singh and Q. V. Vuong (2019). "Starch-based films: Major factors affecting their properties." International Journal of Biological Macromolecules **132**: 1079-1089.
- Tibolla, H., F. M. Pelissari, J. T. Martins, E. M. Lanzoni, A. A. Vicente, F. C. Menegalli and R. L. Cunha (2019). "Banana starch nanocomposite with cellulose nanofibers isolated from banana peel by enzymatic treatment: In vitro cytotoxicity assessment." Carbohydrate Polymers **207**: 169-179.
- Tijssen, C. J., H. J. Kolk, E. J. Stamhuis and A. A. C. M. Beenackers (2001). "An experimental study on the carboxymethylation of granular potato starch in non-aqueous media." Carbohydrate Polymers **45**(3): 219-226.
- Uranga, J., A. I. Puertas, A. Etxabide, M. T. Dueñas, P. Guerrero and K. de la Caba (2019). "Citric acid-incorporated fish gelatin/chitosan composite films." Food Hydrocolloids **86**: 95-103.
- Van Soest, J. J., S. Hulleman, D. De Wit and J. Vliegthart (1996). "Crystallinity in starch bioplastics." Industrial Crops and Products **5**(1): 11-22.
- van Soest, J. J. G., S. H. D. Hulleman, D. de Wit and J. F. G. Vliegthart (1996). "Crystallinity in starch bioplastics." Industrial Crops and Products **5**(1): 11-22.
- Vanier, N. L., S. L. M. El Halal, A. R. G. Dias and E. da Rosa Zavareze (2017). "Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review." Food Chemistry **221**: 1546-1559.

Vermeylen, R., B. Goderis, H. Reynaers and J. A. Delcour (2004). "Amylopectin Molecular Structure Reflected in Macromolecular Organization of Granular Starch." Biomacromolecules **5**(5): 1775-1786.

Versino, F., O. V. Lopez, M. A. Garcia and N. E. Zaritzky (2016). "Starch-based films and food coatings: An overview." Starch - Stärke **68**(11-12): 1026-1037.

von Sonntag, C. (1980). Free-Radical Reactions of Carbohydrates as Studied by Radiation Techniques. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. R. S. Tipson and D. Horton, Academic Press. **37**: 7-77.

Wang, S. S., W. C. Chiang, B. Zhao, X. G. Zheng and I. H. Kim (1991). "Experimental Analysis and Computer Simulation of Starch-Water Interactions during Phase Transition." Journal of Food Science **56**(1): 121-124.

Wani, I. A., M. Jabeen, H. Geelani, F. A. Masoodi, I. Saba and S. Muzaffar (2014). "Effect of gamma irradiation on physicochemical properties of Indian Horse Chestnut (*Aesculus indica* Colebr.) starch." Food Hydrocolloids **35**: 253-263.

Wei, D., H. Wang, H. Xiao, A. Zheng and Y. Yang (2015). "Morphology and mechanical properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylene adipate-co-terephthalate)." Carbohydrate Polymers **123**: 275-282.

Wilpiszewska, K., A. K. Antosik and T. Szychaj (2015). "Novel hydrophilic carboxymethyl starch/montmorillonite nanocomposite films." Carbohydr Polym **128**: 82-89.

Witt, U., R.-J. Müller and W.-D. Deckwer (1995). New biodegradable polyester-copolymers from commodity chemicals with favorable use properties.

Wolfrom M L, T. A., Timberlake C E (1963). "Comparative Hydrolysis Rates of the Reducing Disaccharides of D-Glucopyranose." Cereal Chemistry **40**: 82-86.

Wu, D., Q. Shu, Z. Wang and Y. Xia (2002). "Effect of gamma irradiation on starch viscosity and physicochemical properties of different rice." Radiation Physics and Chemistry **65**(1): 79-86.

Xiao, H., T. Yang, Q. Lin, G.-Q. Liu, L. Zhang, F. Yu and Y. Chen (2016). "Acetylated starch nanocrystals: Preparation and antitumor drug delivery study." International Journal of Biological Macromolecules **89**: 456-464.

Ye, J., S. Luo, A. Huang, J. Chen, C. Liu and D. J. McClements (2019). "Synthesis and characterization of citric acid esterified rice starch by reactive extrusion: A new method of producing resistant starch." Food Hydrocolloids **92**: 135-142.

Yu, Y. and J. Wang (2007). "Effect of γ -ray irradiation on starch granule structure and physicochemical properties of rice." Food Research International **40**(2): 297-303.

Zepon, K. M., L. F. Vieira, V. Soldi, G. V. Salmoria and L. A. Kanis (2013). "Influence of process parameters on microstructure and mechanical properties of starch-cellulose acetate/silver sulfadiazine matrices prepared by melt extrusion." Polymer Testing **32**(6): 1123-1127.

Zhang, S., Y. He, Z. Lin, J. Li and G. Jiang (2019). "Effects of tartaric acid contents on phase homogeneity, morphology and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch bio-composites." Polymer Testing **76**: 385-395.

Zhou, J., J. Tong, X. Su and L. Ren (2016). "Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid." International Journal of Biological Macromolecules **91**: 1186-1193.

Zhou, J., J. Zhang, Y. Ma and J. Tong (2008). "Surface photo-crosslinking of corn starch sheets." Carbohydrate Polymers **74**(3): 405-410.

Zhu, F. (2016). "Impact of γ -irradiation on structure, physicochemical properties, and applications of starch." Food Hydrocolloids **52**: 201-212.

Capítulo 2: Experimental

2.1. MATERIALES EMPLEADOS

Los distintos almidones de mandioca utilizados en esta Tesis (almidón nativo, almidón hidrolizado y almidón carboximetilado) fueron donados por la Cooperativa Agrícola e Industrial San Alberto Limitada (C.A.I.S.A., Misiones, Argentina). El Poli(butilén adipato co tereftalato) (PBAT) fue provisto por Basf (Ludwigshafen, Germany). El glicerol, ácido cítrico y ácido esteárico utilizados fueron de grado analítico (Aldrich, Buenos Aires, Argentina).

2.2. TECNICAS DE PROCESAMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LAS PELICULAS

En este trabajo de Tesis se desarrollaron diferentes materiales mediante dos técnicas de procesamiento: evaporación de solvente, para el caso de las películas de almidón nativo con ácido cítrico como agente reticulante, y extrusión seguida de termo-compresión o calandrado para los demás casos.

A continuación, se describen los materiales desarrollados para cada una de estas metodologías, detallando en cada caso, la concentración de cada componente y los parámetros de proceso empleados.

2.2.1 Método de evaporación de solvente (Casting)

Para la elaboración de películas mediante el método de evaporación de solvente o "casting", se partió de una suspensión acuosa de almidón, glicerol y agua destilada. Los componentes fueron mezclados durante 45 minutos a temperatura ambiente y bajo agitación constante a 250 rpm. Luego, la mezcla fue calentada empleando una velocidad de 3 °C/min bajo las mismas condiciones de agitación. Una vez alcanzada la deseada temperatura final del proceso de calentamiento, el sistema se mantuvo en agitación durante 5 minutos a dicha

temperatura. El gel resultante se degasificó con una bomba de vacío por 10 minutos y se volcó en placas petri de vidrio que fueron colocadas en estufa 50 °C durante 24 horas.

Las películas desarrolladas fueron almacenadas por 15 días a 25 °C en una solución saturada de Bromuro de Sodio (NaBr, HR~56%), para luego ser caracterizadas.

2.2.1.1 Películas de almidón y AC

Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura final del proceso de gelatinización en las propiedades fisicoquímicas de películas de almidón y ácido cítrico, se emplearon dos valores distintos para la temperatura final del proceso de calentamiento: 75 °C y 85 °C. Dichas temperaturas fueron determinadas teniendo en cuenta dos factores: por un lado la temperatura necesaria para gelatinizar el almidón (~70 °C, (Famá, Rojas y col. 2005)), y por otro lado, la mínima temperatura necesaria para que se produzca la reticulación del almidón con el ácido cítrico (se tomó como referencia el trabajo de Menzel y col., (Menzel, Olsson y col. 2013) en el cual se reporta que la reticulación de películas de almidón ocurre a 70 °C durante el proceso de secado).

Para la conformación de los sistemas matrices (películas de almidón nativo) la suspensión acuosa consistió en almidón de mandioca (5 g/100g de sistema), glicerol (1,5 g/100 g de sistema) y agua destilada (93,5 g/100 g de sistema). Los sistemas para la conformación de películas reticuladas se prepararon incorporando, en la etapa inicial del proceso 0,5g de ácido cítrico en la misma suspensión acuosa. En todos los casos, los pesos fueron determinados con un error menor al 1 %.

De esta manera se obtuvieron cuatro sistemas: dos películas matrices de almidón, TPS75 y TPS85, (con temperatura final de procesamiento de 75 °C y 85 °C, respectivamente) y dos películas con ácido cítrico utilizando las mismas temperaturas, TPS75-AC y TPS85-AC. El espesor de todas las películas obtenidas fue de $(0,20 \pm 0,02)$ mm.

En la tabla 2.1 se describen las composiciones (en base seca) de cada sistema.

Tabla 2.1. Composición en base seca de las diferentes películas desarrolladas.

Componentes	Base seca (% p/p)	
	TPS75 // TPS85	TPS75-AC // TPS85-AC
Almidón nativo	76,9	71,4
Glicerol	23,1	21,4
Ácido cítrico	0	7,2

Los pesos fueron determinados con un error menor al 1 %.

2.2.2 Proceso de extrusión seguido de termo-compresión o calandrado

Los sistemas obtenidos mediante la técnica de extrusión fueron elaborados utilizando una extrusora corrotante de doble tornillo (Nanjing Kerke Extrusion equipment Co., Ltd., Jiangsu, China) con un diámetro de tornillo (D) de 16 mm y una relación longitud diámetro de L/D = 40 (Figura 2.1A), que se encuentra instalada en el Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (LP&MC). La extrusora dispone de un sistema de alimentación (tolva) en cuyo interior cuenta con un tornillo simple para alimentar en forma controlada a un dispositivo constituido por un cilindro dividido en diez zonas de calentamiento y que contiene dos tornillos que rotan en la misma dirección (corrotantes). A la salida (die), se cuenta con una boquilla cilíndrica de 4 mm de diámetro (Figura 2.1B).

Para la obtención de las diferentes películas desarrolladas mediante la técnica de extrusión se utilizó el mismo protocolo.

En la tolva de la extrusora se colocó la mezcla de todos los componentes. Se mezclan primero los líquidos y éstos se adicionan a la mezcla de las componentes sólidas. El sistema total se procesó en un mezclador tipo Vender en dos etapas de 30 minutos cada una hasta lograr la absorción de la fase líquida en la fase sólida, se tamizó utilizando una malla Mesh 10 (orificio de 2 mm) y se almacenó durante 24 horas en contenedores sellados al vacío de acuerdo con Wang & Ryu (Wang and Ryu 2013).

En todos los casos, con excepción del material elaborado durante la estadía en Brasil (almidón/PBAT), los sistemas estabilizados fueron procesados utilizando el siguiente perfil de

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

temperaturas: 90°C/100°C/110°C/120°C/120°C/130°C/130°C/140°C/130°C/120°C (desde la zona de alimentación hasta la boquilla)¹. La velocidad de tornillo se optimizó para cada material de estudio. De este proceso resultan materiales en forma de cordón (Figura 2.2A).

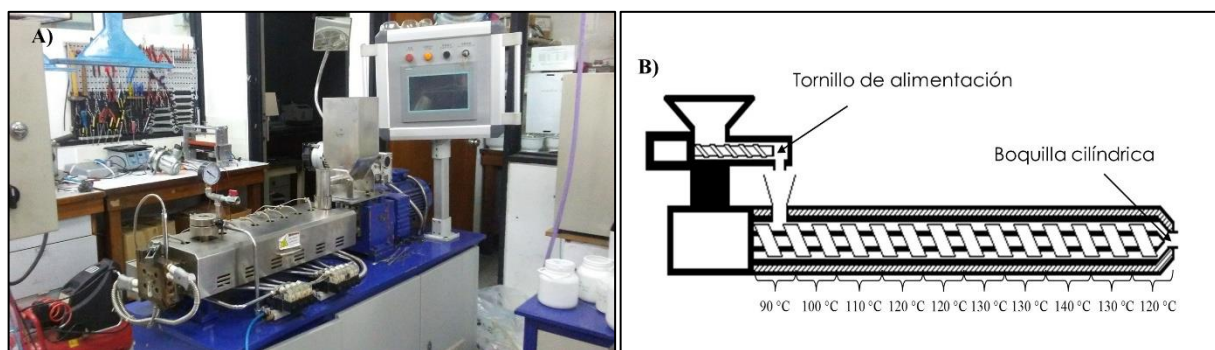


Figura 2.1. A) Extrusora corrotante de doble tornillo utilizada B) Esquema de la extrusora con el perfil de temperatura empleado.

En una instancia previa a la formación de películas, se estudió la influencia del agua y el glicerol durante el procesamiento de extrusión del almidón. Para ello, se realizaron pruebas sobre mezclas de almidón con distinta relación glicerol-agua. Se observó que para porcentajes de agua por encima del 20 %, se producían burbujas en el cordón obtenido a la salida de la boquilla de la extrusora. Por lo tanto, para lograr obtener materiales homogéneos y sin burbujas se decidió trabajar, en todos los casos, con porcentajes de agua menores o igual al 20 %.

Para la formación de película a partir de la extrusión de las mezclas, se utilizaron dos técnicas: termo-compresión y calandrado. Las películas obtenidas por extrusión seguidas de termo-compresión fueron desarrolladas utilizando los cordones obtenidos luego del proceso de extrusión. Estos cordones fueron almacenados por 4 semanas a 25 °C en una solución saturada de Bromuro de Sodio (NaBr, RH ~ 56 %). Una vez estabilizado el material, se obtuvieron pellets para la elaboración de las películas, a través de la peletización de los cordones utilizando un peletizador automático (Weinuo Technology Co., Ltd, Jiangsu, China). Las películas se elaboraron siguiendo el procedimiento de Gilfillan (Gilfillan, Moghaddam y col. 2016) por termo-compresión utilizando una prensa hidráulica. Los pellets (~ 4 g) fueron colocados en la

¹ El perfil de temperaturas determinó a partir de la literatura y de las pruebas preliminares del grupo de trabajo del laboratorio (LP&MC).

prensa entre dos láminas de teflón a una temperatura de 140 °C por 15 minutos. En ese momento se incrementó la presión hasta 56 kPa y manteniendo la presión constante se dejó enfriar hasta una temperatura de ~ 40 °C (Figura 2.2.B). Las películas desarrolladas por calandrado se obtuvieron a partir de un proceso continuo, donde los cordones obtenidos a la salida de la extrusora atravesaron dos cilindros calefaccionados a 130 °C de modo de generar a la salida láminas delgadas continuas (Figura 2.2.C). En el caso de los materiales realizados en Argentina, se empleó una calandra de fabricación propia (fabricada en el laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos de la FCEyN, UBA); mientras que para las películas desarrolladas en la estadía en la Universidad Federal de Bahía (Brasil), se utilizó una matriz plana acoplada a la salida de la extrusora, según se detalla en la sección 2.2.4 y se obtuvieron las películas a través de un sistema de rodillos (Figura 2.2.D).

2.2.2.1 Películas de almidón nativo para determinar influencia de la velocidad de tornillo

El efecto de la velocidad de proceso en las propiedades fisicoquímicas de películas de almidón se estudió mediante el empleo de tres valores diferentes de velocidad de tornillo: 40 rpm, 80 rpm y 120 rpm (con velocidad de alimentación de 6 g/min, 12 g/min y 15 g/min, respectivamente) y manteniendo constante el perfil de temperatura como fue mencionado en la sección 2.2. El sistema de estudio consistió en almidón nativo de mandioca (60 g/100 g de sistema), glicerol (20 g/100 g de sistema) y agua destilada (20 g/100 g de sistema). A partir de esta mezcla, se obtuvieron tres sistemas de cordones (C40, C80 y C120) y tres sistemas de películas (TPS40, TPS80 y TPS120).

2.2.2.2 Películas de almidón nativo para determinar la influencia del contenido de plastificante

Con el objetivo de estudiar la influencia del contenido de plastificante en el módulo de Young de películas de almidón nativo, se desarrollaron tres sistemas con distinta relación almidón/agua/glicerol, cuyas concentraciones se detalladas en la Tabla 2.2, a una velocidad

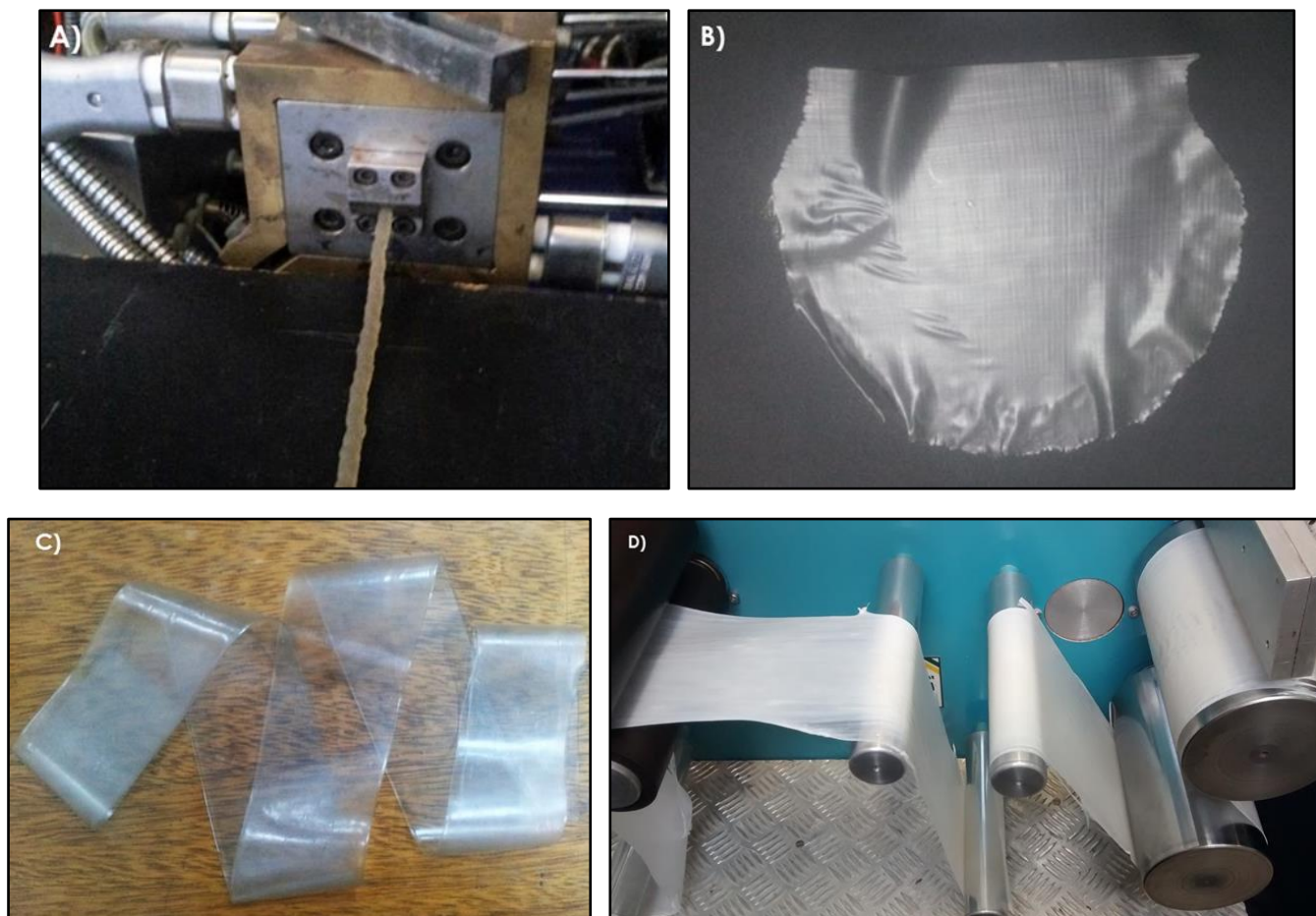


Figura 2.2. A) Cordón de almidón obtenido a partir de la boquilla cilíndrica de la extrusora, B) Película de almidón obtenida por extrusión y termo-compresión, C) Lámina delgada de almidón obtenida por calandrado y D) Películas obtenidas a partir de la matriz plana.

Tabla 2.2. Valores de concentración de almidón, glicerol y agua para los sistemas desarrollados para el estudio de la influencia del contenido de glicerol

Sistema	Concentración de almidón (%)	Concentración de agua (%)	Concentración de glicerol (%)
TPS 70/15/15	70	15	15
TPS 60/20/20	60	20	20
TPS 60/10/30	60	10	30

Los pesos fueron determinados con un error menor al 1 %.

de tornillo de proceso de extrusión de 80 rpm. Las películas resultantes luego del uso de termo-compresión presentaron un espesor de $(0,30 \pm 0,05)$ mm.

2.2.2.3 Películas de Almidones modificados

Se prepararon tres sistemas que consistieron en: almidón (almidón nativo, almidón hidrolizado o almidón carboximetilado) (70 % p/p), glicerol (15 % p/p) y agua destilada (15 % p/p). Además, se preparó un cuarto sistema que consistió en la mezcla de almidón hidrolizado (35 % p/p) y almidón carboximetilado (35 % p/p). En la Tabla 2.3 se describen las composiciones de las diferentes películas obtenidas.

Las distintas mezclas de almidones se procesaron de acuerdo al proceso de extrusión detallado en la sección 2.2, seguido de calandrado. Se obtuvieron películas con un espesor de $(0,20 \pm 0,05)$ mm.

Tabla 2.3. Composición para las películas desarrolladas por extrusión a partir de almidón nativo y almidones modificados.

Sistema	Almidón Nativo (%)	Almidón Hidrolizado (%)	Almidón carboximetilado (%)	Glicerol (%)	Agua (%)
TPS	70	--	--	15	15
HS	--	70	--	15	15
CMS	--	--	70	15	15
HS-CMS	--	35	35	15	15

Los pesos fueron determinados con un error menor al 1 %.

2.2.2.4 Películas de Almidón y PBAT

Las películas de almidón y PBAT fueron desarrolladas en la Facultad de Farmacia dentro de la Universidad Federal de Bahia, Salvador, Brasil como parte de una estadía en el marco del Programa de Cooperación Científico-Tecnológica entre el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la República Argentina (MINTCYT) y la Coordinación de Perfeccionamiento del Personal de Nivel Superior (CAPES) de Brasil. Estos materiales se

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

elaboraron a partir de una mezcla de PBAT (70 % p/p) y almidón termoplástico (30 % p/p) utilizando glicerol como plastificante y ácido cítrico y ácido estéarico como agentes compatibilizantes. En primer lugar se obtuvo el almidón termoplástico a partir de la mezcla del almidón nativo (91,6 % p/p) con una solución conteniendo glicerol (7,5 % p/p), ácido cítrico (0,6 % p/p) y ácido estéarico (0,3 % p/p). Los componentes fueron mezclados manualmente y el polvo resultante fue secado en estufa a 50 °C durante 24 horas. En una segunda instancia se mezcló el almidón termoplástico obtenido con los pellets de PBAT, de manera de obtener la mezcla PBAT/TPS (70:30). La mezcla se procesó en una extrusora de doble tornillo (modelo AX16DR, AX Plásticos, São Paulo, Brasil) con un diámetro de tornillo (D) de 16 mm y una relación longitud diámetro de $L/D = 40$, utilizando una velocidad de tornillo de 39 rpm y un perfil de temperatura de 80/90/100/105/105/105/110/110 °C desde la zona de alimentación hasta la boquilla. Los cordones obtenidos fueron peletizados. En una tercera etapa, los pellets de la mezcla fueron extrudidos a una velocidad de tornillo de 50 rpm, utilizando un perfil de temperatura de 100/120/125/130/135/140/140/140 °C. Las películas fueron obtenidas utilizando una matriz plana conectada a la salida de la extrusora (Figura 2.3A y 2.3B). El espesor de las películas resultantes fue de $(0,40 \pm 0,02)$ mm.

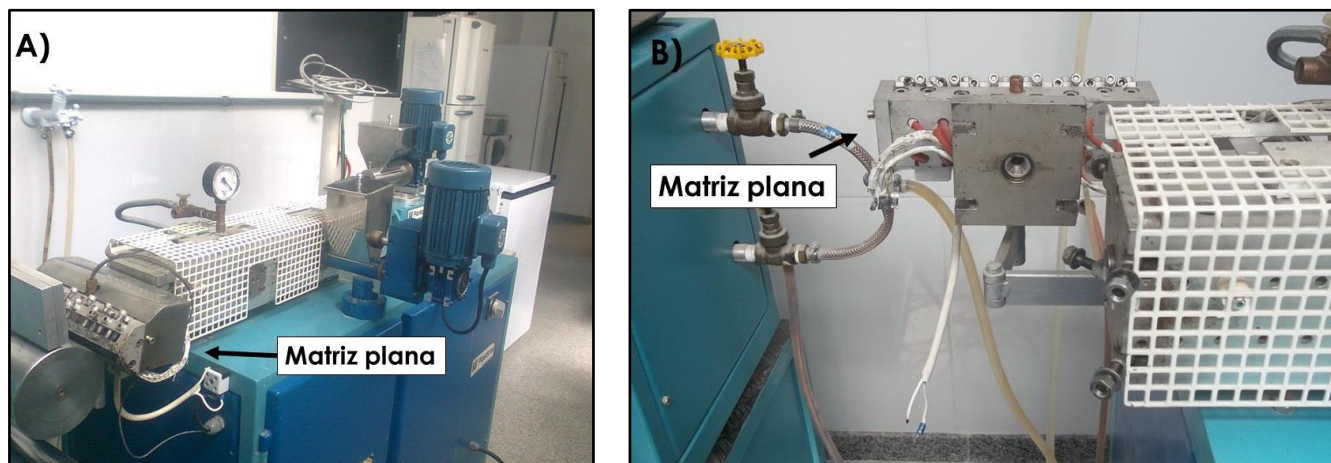


Figura 2.3. A) y B) Matriz plana conectada a la salida de la extrusora utilizada en la elaboración de películas de almidón y PBAT.

2.2.2.5 Películas Autorreforzadas

Para la obtención de películas autorreforzadas, se desarrollaron nano-micro estructuras de almidón mediante tres métodos. La primera metodología descrita en la sección 2.2.5.1 es un método que ya ha sido previamente desarrollado y publicado por otros integrantes del grupo (Lamanna, Morales y col. 2013) y consiste en la obtención de nanopartículas mediante la irradiación con gamma de una dispersión de almidón al 1 %. Estas nanopartículas fueron utilizadas como refuerzo, aplicándolas a películas de base almidón/PBAT.

Por otro lado, se desarrollaron en esta Tesis dos nuevos protocolos para la obtención de nano-micro partículas de almidón; un método eficiente, de bajo costo y alto rendimiento mediante radiación gamma, y otra metodología mucho más utilizable en la industria que es a través del uso de molienda mecánica. En ambos casos se trabajó con un tratamiento térmico previo al proceso de obtención de las nano-micro partículas, que permitió obtener una pasta de almidón cristalina y rica en amilopectina. A partir de este material se obtuvieron las nano-micro partículas por radiación gamma y molienda mecánica.

Las nano-micro partículas obtenidas por molienda mecánica fueron aplicadas en películas autoreforzadas de base almidón nativo. El desarrollo de la técnica mediante radiación gamma se realizó en el marco de un convenio con una empresa en el cual actualmente se está discutiendo el tema de patentabilidad y transferencia de los resultados al sector productivo. Por lo tanto, debido a un tema de confidencialidad y patentabilidad, las nanopartículas obtenidas por esta metodología no pudieron ser utilizadas para el desarrollo de compuestos autoreforzados.

A continuación se describe el método de obtención de nanopartículas mediante radiación gamma de una dispersión al 1 %. Seguido, se detalla la metodología de obtención del material cristalino y rico en amilopectina. Finalmente se describe el método de obtención de nano-micro estructuras por radiación gamma de alto rendimiento y mediante molienda mecánica, utilizando el material cristalino y rico en amilopectina como material de partida.

2.2.2.5-a Obtención de nanopartículas mediante radiación gamma de una dispersión al 1 %.

De acuerdo al trabajo reportado por Lamanna y col. (Lamanna, Morales y col. 2013) se prepararon dispersiones estables de almidón de la siguiente manera: se mezclaron 5 g de

almidón con 5 ml de agua destilada a 25 °C utilizando un agitador mecánico a 180 rpm, obteniéndose una pasta homogénea. Luego, se transfirió la pasta a un vaso de precipitado de 500 ml, se agregó 495 ml de agua desionizada a 85 °C y se mezcló con agitación magnética durante 30 segundos. Inmediatamente, el sistema fue enfriado a 5 °C y almacenado a temperatura ambiente en un recipiente hermético. Luego, las dispersiones estables de almidón fueron irradiadas con 20 kGy utilizando una fuente de rayos gamma ^{60}Co facilitada por la Planta de Irradiación Semi-industrial (Centro Atómico Ezeiza, Bs. As, Argentina). La irradiación fue realizada a temperatura ambiente con una velocidad de (14 ± 1) kGy/h. Finalmente se obtuvo un polvo liofilizado de nanopartículas mediante radiación gamma de una dispersión al 1 %.

2.2.2.5-b Obtención de una pasta de almidón cristalina y rica en amilopectina como material de partida para la fabricación de nano-micro partículas.

La metodología de obtención de la pasta consistió en primer lugar en la agitación de una solución acuosa de almidón al 5 % a velocidad constante durante al menos 10 minutos. El agua utilizada en la solución fue previamente acidificada y llevada a un pH inferior a 7. Luego, manteniendo la agitación, se inició el calentamiento hasta una temperatura inferior a 60 °C. Una vez concluido el proceso de calentamiento se dejó agitando durante 10 minutos. Inmediatamente, se colocó el recipiente con la pasta de almidón en un baño de agua helada y se conservó en heladera (6 °C) durante 24 horas.

Con el objetivo de eliminar la fracción de amilosa liberada a partir del hinchamiento del grano y solubilizada en agua, posteriormente a las 24 horas de almacenamiento en heladera, se realizaron consecutivos lavados con agua desionizada mediante la centrifugación de la pasta obtenida.

A fin de evaluar si la liberación de la amilosa, así como las propiedades estructurales del grano, dependen de la velocidad de calentamiento, el procedimiento descrito se realizó empleando tres rampas de calentamiento diferentes (entre 1 °C/min. y 5 °C/min.) que llamaremos R1, R2 y R3. Se obtuvieron tres sistemas de pasta de almidón. Para cada sistema se realizó difracción de rayos x y un análisis cualitativo del contenido de amilosa. De acuerdo a los resultados obtenidos se determinó la velocidad de calentamiento adecuada para la obtención una pasta de almidón cristalina y rica en amilopectina a utilizar para la fabricación

de las nano-micro partículas. Una vez seleccionada dicha pasta de almidón, se le midió el contenido de amilosa.

Finalmente se obtuvo que la pasta hidratada obtenida luego del procedimiento y de los correspondientes lavados contiene un 30,2 % de agua.

2.2.2.5-c Obtención de nano-micro partículas por la técnica de radiación gamma.

La pasta de almidón seleccionada a partir de 2.2.5.2 fue irradiada a temperatura ambiente con una dosis mínima de 20 KGy y una dosis máxima inferior a 30 kGy, empleando una tasa de (14 ± 1) KGy/h (Centro Atómico Ezeiza, Bs. As., Argentina). Posteriormente, se liofilizó la pasta irradiada y se obtuvo el polvo de nano-micro partículas de almidón.

Se calculó el rendimiento del procedimiento completo a partir de la diferencia de pesos entre el polvo liofilizado de nano-micro partículas obtenido luego de la radiación y el polvo de almidón de partida. Se obtuvo un rendimiento del 74 %.

Se determinó cuantitativamente el contenido de amilosa del polvo liofilizado de las nano-micro partículas por la técnica de radiación gamma mediante el método descrito en 6.3.2.

2.2.2.5-d Obtención de nano-micro partículas mediante molienda mecánica.

Las nano-micro partículas por molienda mecánica se obtuvieron a partir de la elaboración de la pasta de almidón seleccionada descrita en 2.2.5.2. La pasta fue liofilizada y luego sometida a molienda mecánica utilizando un molino de bolas criogénico facilitado por YPF Tecnologías.

Si bien se espera que el proceso mecánico no cambie la relación amilosa/amilopectina, a modo de verificación, se determinó cuantitativamente el contenido de amilosa del polvo liofilizado de las nano-micro partículas por molienda mecánica mediante el método descrito 3.3.2.

2.2.2.5-e Obtención de autoreforzados de almidón usando nano-micro partículas por molienda mecánica

Se desarrollaron películas de matriz de almidón nativo empleando como refuerzo, nano-micro partículas desarrolladas a partir del mismo almidón, mediante el proceso térmico y posterior molienda mecánica (sección 2.2.5.4). El sistema matriz (TPS) consistió en una mezcla de almidón nativo (60 % p/p), glicerol (30 % p/p) y agua destilada (10 % p/p). Para las películas autoreforzadas se adicionaron a la mezcla dos porcentajes distintos de nano-micro partículas: 25 % y 50 %. El proceso de extrusión se llevó a cabo según lo detallado en la sección 2.2 utilizando una velocidad de tornillo de 80 rpm. Todas las películas se elaboraron por calandrado. Se obtuvieron tres sistemas de estudio, una película matriz (TPS) y dos películas autoreforzadas con 25% (SR25) y 50% (SR50), con espesor de $(0,30 \pm 0,05)$ mm.

2.2.2.5-f Obtención de autoreforzados de almidón y PBAT usando nanopartículas por radiación gamma de una dispersión al 1 %.

Se desarrollaron películas autoreforzadas de matriz PBAT/TPS (70:30) utilizando nanopartículas obtenidas por radiación gamma de una dispersión al 1 % según lo descrito en la sección 2.2.5.1. La metodología empleada fue la descrita en la sección 2.2.4. Se incorporó un 0,6 % p/p (sobre el total de la matriz PBAT/TPS) de nanopartículas en la solución de glicerol, ácido cítrico y ácido esteárico. El espesor de las películas resultantes fue de $(0,40 \pm 0,02)$ mm. Se obtuvieron dos sistemas una película matriz PBAT/TPS y una película autoreforzada PBAT/SR.

2.3. CARACTERIZACIONES REALIZADAS SOBRE LOS MATERIALES

Antes de la caracterización, todos los materiales fueron almacenados a 25 °C en desecadores conteniendo una solución saturada de Bromuro de Sodio (NaBr, RH ~ 56 %) durante 15 días, con excepción los cordones obtenidos inmediatamente luego de la extrusión y de las películas resultantes de los mismos por termo-compresión. Esta medida fue tomada a fin de evaluar la influencia de la velocidad de proceso en la retrogradación del almidón, y basándose en estudios previos del grupo del laboratorio (Famá y col., 2005).

2.3.1 Morfología

2.3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los materiales se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo Field Emission Gun (FEG) Zeiss DSM982 GEMINI (Oberkochen, Alemania). En el caso de los gránulos de almidón y de las nano-micropartículas de almidón, se realizó una dispersión al 1 % de almidón en etanol al 95 %. Para ello, se colocaron tres gotas de la dispersión sobre un substrato metálico (aluminio) y se secaron en estufa de vacío a 40 °C hasta lograr una la evaporación completa del solvente etanol. Finalmente, se depositó mediante técnicas de plasma (sputtering) una capa de oro muy delgada sobre las muestras previo a su análisis por SEM. Se empleó un voltaje de aceleración de 30 kV y se tomaron imágenes con diferentes aumentos. El tamaño de grano o partícula se calculó a partir de las imágenes SEM utilizando el programa de código abierto Image J.

Para el estudio de las películas y cordones, se observó la superficie de fractura criogénica de los materiales. Para ello, fueron sumergidos en nitrógeno líquido durante 20 minutos y se rompieron mientras permanecieron dentro del líquido criogénico.

En todos los casos, se colocaron las muestras sobre tacos de aluminio y se les depositó una capa de oro muy delgada por técnicas de plasma (sputtering) previo al análisis. Se empleó una tensión de aceleración de 30 kV y se tomaron imágenes con aumentos entre 1 KX y 100 kX.

2.3.1.2 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

El tamaño de las nano-micro partículas desarrolladas por el método de radiación gamma de alto rendimiento fue determinado a través de la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS), empleando un analizador de tamaño de partícula 90Plus/BIMAS Multi Angle Particle Sizing Option (Brookhaven Instruments Corporation). Se preparó una dispersión en agua deionizada del polvo de nano-micro partículas en una concentración de 0,01 mg/ml. La dispersión fue sonicada durante 20 minutos utilizando un sonicador de punta. Inmediatamente se realizó la medición con el objetivo de evitar la precipitación de la muestra.

2.3.2 Peso molecular de los almidones

El peso molecular del almidón nativo y de los almidones modificados se determinó a partir de cromatografía por permeación de gel (GPC), utilizando un sistema de cromatografía líquida de alto rendimiento equipado con una bomba Shimadzu LC-20AT y un detector de índice de refracción Shimadzu RID-10A. Se utilizó una columna Supelco TSK-GP4000PW acoplada con una columna Waters Ultrahydrogel 250. Se empleó como eluyente NaNO_3 (0,05 M) con NaN_3 (0,02 % p/p) y se ajustó el pH a 11 con NaOH. Se disolvieron las muestras de almidón en una solución eluyente (5 mg/ml) a una temperatura de 50 °C durante 2 horas. Luego se filtró 100 μl de solución a través de una membrana de Nylon (0,45 mm) y se inyectó en la columna. Se utilizó una velocidad de flujo de 0,6 ml/min y una temperatura de 25 °C. Las columnas fueron calibradas con estándares de polulano (*pullulan*) de diferentes pesos moleculares y se reportó el tamaño molecular equivalente de las muestras de almidón (Nguyen Vu and Lumdubwong 2016).

2.3.3 Determinación del contenido de amilosa

2.3.3.1 Determinación cualitativa del contenido de amilosa

Se evaluó en forma cualitativa la liberación de la amilosa de las pastas utilizando las diferentes rampas de calentamiento R1, R2 y R3, descritas en la sección 2.2.5.2, analizando el contenido de amilosa que solubilizó luego de cada lavado (presente en el sobrenadante). Para ello, se tomaron 5 ml de sobrenadante, se le adicionó 2 ml de solución de Iodo al 2 %, se completó a 100 ml con agua desionizada y se dejó reposar durante 1 hora. Este procedimiento se realizó cuatro veces para cada pasta obtenida, utilizando el sobrenadante del 1^{er}, 2^{do}, 3^{er} y 4^{to} lavado. Se realizaron observaciones visuales del color de la solución y se tomaron fotografías con una cámara digital. Este procedimiento se basa en la formación del color azul/purpura en la reacción de la amilosa con el yodo e indica, por un lado, si se extrajo o no amilosa en los lavados realizados y, por otro lado, la cantidad necesaria de lavados para extraer la máxima concentración.

Una vez determinado el protocolo de fabricación de la pasta de almidón a utilizar para la fabricación de las nano-micro partículas, se procedió a medir cuantitativamente el contenido de amilosa de dicha pasta.

2.3.3.2 Determinación cuantitativa del contenido de amilosa

La determinación cuantitativa del contenido de amilosa fue realizada en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), perteneciente a la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. El método utilizado se basa en que la fracción de amilosa tiene afinidad para formar complejos con el yodo que pueden cuantificarse espectrofotométricamente.

Se determinó cuantitativamente el contenido de amilosa de la pasta liofilizada de almidón seleccionada a partir de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas (según 2.2.5.2). Para ello, se pesaron 75 mg de almidón en un tubo de 20 ml de capacidad y se añadieron 10 ml de solución de urea-DMSO (mezcla de 9 volúmenes de DMSO con 1 volumen de urea 6 M). El tubo se colocó en una estufa a 100 °C durante 1 hora, luego se retiró y dejó enfriar a temperatura ambiente. Se tomaron 0,5 ml de la solución, se transfirieron a un tubo de 10 ml y se pesaron. Este paso se realizó por duplicado. Se adicionaron 5 ml de etanol para remover los lípidos, se mezcló el contenido del tubo en un vórtex, se centrifugó 30 minutos a 5000 rpm y se descartó el sobrenadante. Se adicionó 1 ml de la solución de urea-DMSO y se mezcló en un vórtex (a los 10 segundos se obtuvo una solución clara). Se transfirió el contenido a un matraz de 50 ml y se adicionaron aproximadamente 25 ml de agua destilada, 1 ml de I₂/IK (2 mg de I₂, 20 mg de IK/ml (solución de Lugol) y etanol 99,5 % (v/v)), se llevó a volumen con agua destilada y se mezcló. Se leyó la absorbancia a 635 nm, se calculó el valor azul y el porcentaje de amilosa total. Para los cálculos se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\text{Valor azul} = \frac{\text{Absorbancia} \times 100}{2 \times g \text{ solución} \times mg \text{ almidón}} \quad (2.1)$$

$$\text{Porcentaje de amilosa} = 28,414 \times \text{valor azul} \quad (2.2)$$

Se incluyó en la determinación del contenido de amilosa una muestra control, la que correspondió a un almidón de maíz previamente caracterizado.

2.3.4 Propiedades térmicas

Con el objetivo de estudiar las reacciones entre todos los componentes de las películas obtenidas por la técnica de evaporación de solvente (almidón y cítrico) se realizó una simulación del proceso de gelatinización utilizando un analizador térmico TGA/DTA DTG-60 Shimadzu instrument que permite realizar simultáneamente un análisis termogravimétrico junto con un análisis térmico diferencial. Para ello, se realizaron mezclas de almidón/glicerol/agua (10/3/20), almidón/glicerol/AC/agua (10/3/1/20), glicerol/AC/agua (3/1/20) y almidón/AC/agua (10/1/20). Todas las mezclas se realizaron manteniendo la relación almidón, glicerol y AC mostrada en la Tabla 2.1. La cantidad de agua utilizada en todos los casos fue menor a la empleada en el proceso de casting debido al límite de masa y volumen impuesto por la capsula del TGA/DTA y la sensibilidad del equipo. El protocolo utilizado para llevar a cabo los ensayos fue similar al del proceso de casting: en primer lugar se agitaron los sistemas a 250 rpm durante 45 minutos a temperatura ambiente. Luego se realizó la simulación de cada mezcla en un rango de temperatura de 25 °C hasta 100 °C a una velocidad de calentamiento de 1,7 °C/min en atmosfera de nitrógeno con un flujo de 30 ml/min. El estudio de cinética de reacciones se completó realizando una isoterma a 50 °C por 48 horas.

La degradación térmica de los materiales se estudió a partir de análisis termogravimétrico y análisis diferencial térmico, utilizando un analizador TGA/DTA DTG-60 Shimadzu instrument, (Kyoto, Japón). Los termogramas se obtuvieron en un rango de temperaturas de 25-450 °C empleando entre 8 mg y 10 mg de muestra. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmosfera de nitrógeno con un flujo de 30 ml/min. A partir de las curvas de pérdida de masa en función de la temperatura, se identificaron los diferentes procesos de degradación. El análisis se realizó por triplicado para cada muestra.

Las temperaturas de fusión y las distintas transiciones térmicas de las películas autoreforzadas de matriz PBAT/TPS se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), utilizando un equipo DSC 4000 Perkin Elmer (MA, USA) con un accesorio de enfriamiento

térmico. Se colocaron aproximadamente 10 mg de película en cápsulas de aluminio que fueron cerradas herméticamente y se usó una capsula vacía como referencia. Las mediciones se realizaron en un intervalo de temperatura de 80 °C a 200 °C a una velocidad constante de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno de 30 ml/min. Se determinaron las transiciones y diferencias de entalpía a partir de las correspondientes endotermas. Se realizaron tres repeticiones para cada material.

2.3.5 Propiedades mecánicas

El análisis mecánico dinámico permite determinar las propiedades mecánicas de un material viscoelástico en función del tiempo, de la temperatura o de la frecuencia, cuando está sometido a una fuerza oscilatoria periódica.

El mecanismo consiste en aplicarle al material una deformación dependiente del tiempo, dada por:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_0 \boldsymbol{\textit{sen}} \boldsymbol{\omega t} \quad (2.3)$$

Donde ε_0 es la amplitud de deformación y $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular de vibración (ν es la frecuencia de vibración).

Cuando el rango de mediciones es tal que la relación tensión-deformación es elástica lineal, la respuesta a la deformación está dada por:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_0 \boldsymbol{\textit{sen}} (\boldsymbol{\omega t} + \boldsymbol{\delta}) \quad (2.4)$$

Donde σ_0 es la amplitud máxima de tensión y δ el ángulo de desfase entre la tensión y la deformación, denominado “ángulo de pérdida”, que es una medida de la capacidad del material para amortiguar vibraciones mecánicas.

La tensión de la ecuación 2.4 se vincula con la deformación aplicada de la ecuación 2.3 a través de una ecuación constitutiva (una ecuación en la cual se especifican las propiedades del mismo en forma independiente de su tamaño, dependiendo sólo de sus propiedades

físicas). La relación constitutiva más simple es la ley de Hooke, que para un sólido isótropo ideal sometido a una deformación uniaxial, será:

$$\sigma = E^* \varepsilon \quad (2.5)$$

donde E^* es el módulo elástico complejo, que se define como:

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.6)$$

donde E' está relacionado con la energía almacenada por el material y se lo denomina *módulo de almacenamiento*; mientras que E'' , el *módulo de pérdida*, está vinculado a la energía disipada.

A partir de estos dos parámetros se determina la tangente de pérdida como:

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (2.7)$$

Si $\tan \delta \ll 1$, entonces la parte real del módulo dinámico (módulo de almacenamiento) es aproximadamente igual al módulo de Young (E). En caso contrario el material es capaz de disipar ruido y vibraciones.

Para caracterizar un material polimérico, un punto crítico es estudiar su comportamiento en función de la temperatura. Existe una dada temperatura (característica para cada polímero) llamada *temperatura de transición vítrea*. Cuando un polímero se enfría por debajo de dicha temperatura, se vuelve rígido, mientras que a temperaturas mayores se encuentra en un estado gomoso, resultando más blando y deformable. El conocimiento de la temperatura de transición vítrea de un material pensado para ser usado como envase de alimentos es fundamental para su posible puesta en el mercado.

Se realizaron ensayos mecánico dinámicos sobre los materiales utilizando un analizador térmico dinámico-mecánico (DMTA IV, Rheometric Scientific) en el modo de tracción rectangular a 1 Hz, en un rango de temperatura desde -70 °C hasta 120 °C, a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Se utilizó una deformación de $0,04$ % para garantizar el trabajo en el rango

viscoelástico lineal (Fama, Rojas y col. 2005). Las dimensiones nominales de las muestras fueron 16 mm de largo, 4,8 mm de ancho y 0,30 mm de espesor.

Mediante ensayos de tracción uniaxial es posible determinar el esfuerzo necesario para romper un material, evaluando la dependencia de la fuerza con la elongación cuando la muestra se deforma a una velocidad constante.

Teniendo en cuenta que la tensión nominal (σ) se relaciona con la fuerza aplicada (F) a través de la ecuación 2.8, y la deformación nominal (ε) con la elongación (Δl) mediante la ecuación 2.9:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.9)$$

Donde A es el área inicial de la muestra sobre la que se aplica la fuerza y l_0 la longitud inicial, a fin de independizarse de las dimensiones de la muestra, se construyeron las curvas de tensión (σ) en función de la deformación (ε) para cada sistema. La forma de las curvas describe el comportamiento mecánico del material.

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial en el mismo analizador térmico dinámico-mecánico (DMTA IV, Rheometric Scientific) a una temperatura de 25 °C. Se cortaron muestras de 10 mm de largo, 4,8 mm de ancho y 0,30 mm de espesor y se utilizaron dos velocidades de deformación distintas de acuerdo al material empleado: 4×10^{-4} 1/s y 5×10^{-3} 1/s. Los parámetros mecánicos: módulo de Young (E), tensión a rotura (σ_R) y la deformación a rotura (ε_R), fueron determinados a partir del análisis de las curvas de tensión-deformación. Los valores reportados son un promedio de al menos doce mediciones con un error estándar del 15 %. Se presentó una curva representativa por cada sistema.

2.3.6 Propiedades de transporte

La permeabilidad al vapor de agua (WVP, por sus siglas en inglés “water vapor permeability”) es un ensayo relevante para evaluar la estabilidad del material frente a una condición de humedad relativa y de temperatura. Se determina a partir de la evaluación de la cantidad de masa de vapor de agua que atraviesa una superficie de un material en un tiempo determinado. El ensayo de permeabilidad al vapor de agua se llevó a cabo siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM-E96-00 (1996). Las muestras se sellaron en celdas de permeabilidad como las que se muestra en la Figura 2.4 conteniendo cloruro de calcio en su cavidad y con una abertura circular de $4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Dichas celdas se colocaron en un desecador con cloruro de sodio saturado (75 % HR).

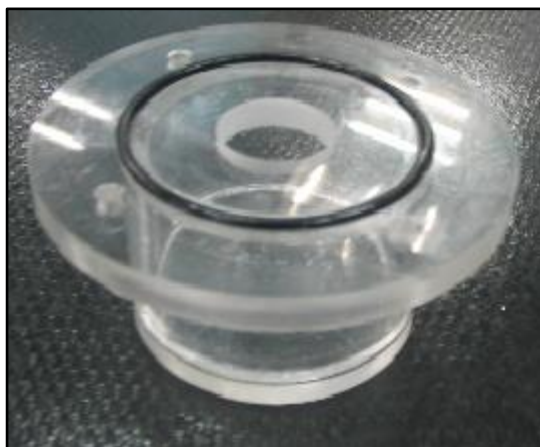


Figura 2.4. Celda de acrílico utilizada para los ensayos de determinación de permeabilidad al vapor de agua.

Se registraron los pesos de las celdas durante 10 días y se representaron gráficamente en función del tiempo. Mediante regresión lineal por cuadrados mínimos se calculó la pendiente de los gráficos en el rango de comportamiento lineal, para luego determinar la WVP ($\text{g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$) de la siguiente manera:

$$PVA = \left(\frac{WVTR}{P \times RH} \right) \times d \quad (2.10)$$

Donde P es la presión de vapor de saturación del agua (Pa), RH la humedad relativa en el desecador, d el espesor de la película (m) y $WVTR$ es la velocidad de transmisión de vapor de agua calculada como la relación entre la pendiente de la recta del gráfico peso en función del tiempo (g/s) por la superficie de la celda (m²). Este ensayo se realizó por triplicado para cada material.

2.3.7 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrómetro de ATR-FTIR NicoletNexus (Madison, WI) para realizar los ensayos de FTIR. Las mediciones se obtuvieron como promedio de 32 escaneos en el intervalo de 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹ y con resolución de 2 cm⁻¹.

2.3.8 Hinchamiento en dimetilsulfóxido (DMSO)

El poder de hinchamiento de las películas desarrolladas por la técnica de evaporación de solvente se determinó según lo reportado por Liu y col. (Liu, Dong y col. 2012). Todas las películas fueron inmersas en 25 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) a temperatura ambiente (25 ± 2) °C por 48 horas. Se filtró la parte insoluble, se secó cuidadosamente y luego se pesó (m_H). Para la extracción del DMSO, las películas hinchadas se sumergieron primero en agua y luego en etanol (3 veces). Luego se secaron en estufa a 50 °C hasta alcanzar un peso constante (m_S). El grado de hinchamiento (SD) fue calculado como:

$$SD = \frac{m_H - m_S}{m_S} \quad (2.11)$$

con m_H la masa del material hinchado y m_S la masa del material luego de extraerle el DMSO y de secarse en estufa.

2.3.9 Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo ^1H RMN

Se utilizó Resonancia Magnética Nuclear de bajo campo (^1H RMN) para determinar tiempos de relajación transversal o spin-spin (T_2), empleando un equipo Bruker Minispec mq20 (Bruker Biospin GmbH, Rheinstetten, Germany) con un campo magnético de 0,47 T operando a una frecuencia de resonancia de 20 MHz. Todas las determinaciones fueron realizadas por triplicado a una temperatura de 25 °C. Se midieron diferentes poblaciones de movilidad protónica usando el método de pulso simple FID (Free Induction Decay).

2.3.10 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó un análisis de difracción de rayos X de los diferentes materiales usando un difractómetro de rayos X (Siemens D 5000, Texas, USA) con una radiación de CuK α y una longitud de onda de 1,54 Å. Las mediciones se llevaron a cabo a una tensión de 40 kV y una corriente de 30 mA. Los patrones de difracción se obtuvieron a temperatura ambiente en un rango de 2θ entre 5° y 35° con un paso de 0,02°.

2.3.11 Biodegradación en compost vegetal

Se estudió la biodegradación de las películas utilizando un compost de origen vegetal, con el fin de determinar el tiempo de descomposición del material, siguiendo el método descrito por Dalev y col. (Dalev, Patil y col. 2000). Se cortaron muestras de 2 cm x 2 cm que fueron enterradas en bandejas de plástico conteniendo el compost, a 4 cm de la superficie libre y a 2 cm del fondo. Se roció con agua constantemente el compost para mantener su humedad entre 70 % y 80 %. El estudio se realizó a temperatura ambiente. Se retiró una muestra cada 3 días para tomar registro de su aspecto con cámara digital y realizar su posterior análisis cualitativo.

2.3.12 Solubilidad en agua

El ensayo de solubilidad se realizó siguiendo la metodología descrita por (Romero-Bastida, Bello-Pérez y col. 2005) y utilizando la ecuación:

$$S(\%) = \left(\frac{m_{si} - m_{sf}}{m_{si}} \right) * 100 \quad (2.12)$$

donde S es la solubilidad expresada en porcentaje, m_{si} es el peso seco inicial y m_{sf} es el peso seco final.

El valor de peso seco inicial se determinó secando discos de 20 mm de diámetro en estufa a 100 °C durante 24 horas. Luego, discos del mismo tamaño y peso se sumergieron en 50 ml de agua destilada durante 24 horas a 25 °C y se secaron a 100 °C durante 24 horas para obtener el peso seco final.

La solubilidad se determinó por quintuplicado en cada caso.

2.3.13 Hidrofobicidad de las películas. Ángulo de contacto

La hidrofobicidad de la superficie de las películas se determinó midiendo el ángulo de contacto (θ) por el método descrito por Karbowski y col. (Karbowski, Debeaufort y col. 2006), usando un Microscopio MicroView (Microscopio Digital USB) acoplado con un software de análisis de imágenes (Analysis Software 220\pm 2,0 MP) en un goniómetro OCA 20 (Data Physics, USA). Se depositó una gota de agua destilada (2 μ l) en la superficie de cada película y se calculó el ángulo formado por la intersección de la interface solido-liquido (gota de agua-superficie de la película) y la interface liquido-vapor (tangente al límite de la gota). Para cada material se reportó el promedio de ocho mediciones.

2.3.14 Contenido de humedad

Se determinó el contenido de humedad de los diferentes materiales, utilizando el método gravimétrico estándar de análisis de la Asociación de Química Analítica Oficial (AOAC, 1995). Se pesaron ~ 0,4 g de cada película y se secaron en estufa a 100 °C hasta peso constante. El contenido de humedad porcentual (CH) se calculó de la siguiente manera:

$$CH(\%) = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (2.13)$$

donde m_i es la masa inicial de la muestra y m_f es la masa seca de la muestra. El contenido de humedad se determinó cinco veces por muestra.

2.3.15 Absorción de humedad

Se midió la absorción de humedad para las películas obtenidas a partir de evaporación de solvente, de acuerdo a lo reportado por Mathew y Dufresne (Mathew and Dufresne 2002). Las muestras se cortaron en piezas rectangulares de 1 cm x 1 cm. En primer lugar se secaron a 100 °C durante 24 horas, luego se pesaron y finalmente se condicionaron a temperatura ambiente en desecadores conteniendo sulfato de cobre (HR ~ 98 %). Se tomaron los valores del peso de las muestras cada un intervalo de tiempo específico hasta alcanzar el peso constante. La absorción de humedad de las películas se calculó a través de la siguiente ecuación:

$$AH(\%) = \left(\frac{m_t - m_i}{m_i} \right) * 100 \quad (2.14)$$

donde m_i es el peso de la película antes de ser expuesta a HR ~ 98 % y m_t es el peso en el tiempo (min) para la misma HR.

2.4. REFERENCIAS

American Association of Cereal Chemist: Method 61-03 in Approved Methods of the AACC (9 th ed.). The Association, St. Paul, MN (1995).

AOAC, Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC (1995).

ASTM-E96-00 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1996.

Dalev, P. G., R. D. Patil, J. E. Mark, E. Vassileva and S. Fakirov (2000). "Biodegradation of chemically modified gelatin films in soil." Journal of Applied Polymer Science **78**(7): 1341-1347.

- Fama, L., A. M. Rojas, S. Goyanes and L. Gerschenson (2005). "Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates." LWT-food science and technology **38**(6): 631-639.
- Famá, L., A. M. Rojas, S. Goyanes and L. Gerschenson (2005). "Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates." LWT- Food Science and Technology **38**(6): 631-639.
- Gilfillan, W. N., L. Moghaddam, J. Bartley and W. O. Doherty (2016). "Thermal extrusion of starch film with alcohol." Journal of Food Engineering **170**: 92-99.
- Karbowiak, T., F. Debeaufort, D. Champion and A. Voilley (2006). "Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films." Journal of Colloid and Interface Science **294**(2): 400-410.
- Lamanna, M., N. J. Morales, N. L. García and S. Goyanes (2013). "Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation: Potential application as starch matrix filler." Carbohydrate Polymers **97**(1): 90-97.
- Liu, Z., Y. Dong, H. Men, M. Jiang, J. Tong and J. Zhou (2012). "Post-crosslinking modification of thermoplastic starch/PVA blend films by using sodium hexametaphosphate." Carbohydrate Polymers **89**(2): 473-477.
- Mathew, A. P. and A. Dufresne (2002). "Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties." Biomacromolecules **3**(5): 1101-1108.
- Menzel, C., E. Olsson, T. S. Plivelic, R. Andersson, C. Johansson, R. Kuktaitė, L. Järnström and K. Koch (2013). "Molecular structure of citric acid cross-linked starch films." Carbohydrate Polymers **96**(1): 270-276.
- Nguyen Vu, H. P. and N. Lumdubwong (2016). "Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers." Carbohydrate Polymers **154**: 112-120.
- Romero-Bastida, C. A., L. A. Bello-Pérez, M. A. García, M. N. Martino, J. Solorza-Feria and N. E. Zaritzky (2005). "Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches." Carbohydrate Polymers **60**(2): 235-244.
- Wang, Y.-Y. and G.-H. Ryu (2013). "Physicochemical and antioxidant properties of extruded corn grits with corn fiber by CO₂ injection extrusion process." Journal of Cereal Science **58**(1): 110-116.

Capítulo 3: Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten todos los resultados obtenidos a lo largo del trabajo de Tesis, remarcando las innovaciones realizadas en cada uno de los temas, y mencionando el aval internacional que éstas tuvieron, a través de su publicación en revistas internacionales indexadas. Se comienza describiendo y analizando los resultados vinculados a los materiales de partida; luego se presentan y discuten los resultados vinculados a la obtención de películas de almidón reticuladas con cítrico. Estos primeros desarrollos estuvieron realizados mediante la técnica de "casting", la cual, si bien es ampliamente usada en los laboratorios, no es escalable. Por ello, en el marco de la Tesis, se implementó una nueva metodología escalable asociada al procesamiento de los materiales por extrusión seguida de termo-compresión o de calandrado. A partir de ese momento, todos los desarrollos siguientes fueron realizados aplicando este proceso. En la sección 3.3 se detallan y analizan los primeros resultados obtenidos por la técnica de extrusión, explicando las propiedades fisicoquímicas de los materiales desarrollados como consecuencia de los parámetros del proceso; luego se analizaron las ventajas y desventajas de emplear un almidón con una modificación específica para lograr una determinada propiedad. Posteriormente, se trabajó en la posibilidad de incrementar la elongación de los materiales. Para ello, se estudiaron películas de mezclas de almidón y PBAT. En la etapa final, se investigó la posibilidad de mejorar la respuesta de los materiales realizados tanto desde el punto de vista mecánico como de las propiedades de transporte, aplicando los conceptos de materiales autoreforzados. Para ello, se desarrollaron nanopartículas de almidón, cuyas características morfológicas y propiedades se muestran en la sección 3.3.5.1 Finalmente, estas nanopartículas fueron empleadas en dos tipos de matrices, una de almidón y otra de mezclas de almidón y PBAT.

Debe mencionarse que en todos los casos y a fin de facilitar la lectura, se incluyeron las tablas con las diferentes composiciones de los materiales desarrollados previamente a la discusión de los resultados de cada desarrollo.

Los antecedentes de la literatura marcando la relevancia de cada uno de los desarrollos realizados se encuentran descriptos en la sección 5 de introducción.

3.1. PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS DEL ALMIDÓN DE MANDIOCA COMERCIAL NATIVO

3.1.1 Morfología

La caracterización morfológica de todos los almidones de partida utilizados, tanto del almidón nativo como de los almidones modificados, se realizó a través de microscopía electrónica de barrido, según lo detallado en la sección 2.3.1.1 del capítulo 2.

En la Figura 3.1 se muestran las micrografías SEM de los granos del almidón comercial nativo empleado en la Tesis. A fin de interpretar correctamente los resultados y dado que la morfología de los granos de almidón nativo varía según la fuente de procedencia, debe tenerse en cuenta que se empleó almidón de mandioca. En general, el grano de almidón de mandioca tiene una forma ovalada, elipsoidal, esférica o truncada, es decir circular con una superficie plana en alguna cara, con un tamaño entre 5 y 40 μm (Ceballos, Sánchez y col. 2007). En la micrografía obtenida correspondiente al almidón nativo se observa preferentemente una forma ovalada, con una superficie suave y con tamaños entre 8 y 17 μm , acordando con las imágenes reportadas en la literatura para granos de almidón de mandioca nativo (Singh, Singh y col. 2003).

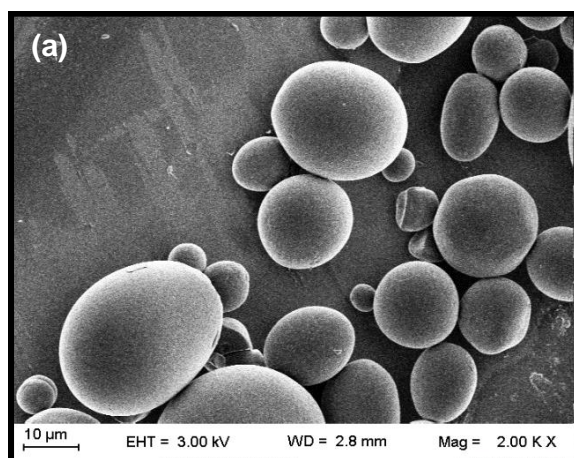


Figura 3.1. Micrografías SEM del almidón nativo de mandioca. Magnificación 2.00 KX.

3.1.2 Peso molecular

El peso molecular promedio en peso (M_w) del almidón de mandioca nativo presenta típicamente dos fracciones principales, la mayor correspondiente a la amilopectina y la menor correspondiente a la amilosa. El M_w de la amilosa y el de la amilopectina resultaron $\sim 1.4 \times 10^5$ g/mol y $\sim 1 \times 10^8$ g/mol, respectivamente. Estos valores se corresponden con los reportados en la literatura para el almidón de mandioca (Vu and Lumdubwong 2016, Tan, Gu y col. 2017).

A partir del almidón nativo de mandioca, se fabricaron películas de almidón-glicerol mediante la técnica de casting y ácido cítrico, con el fin de lograr controlar e inhibir su retrogradación mediante la reticulación/esterificación del almidón con ácido cítrico.

3.2. EFECTO DEL ÁCIDO CÍTRICO COMO RETICULANTE EN PELÍCULAS BIODEGRADABLES DE BASE ALMIDÓN, PROCESADAS MEDIANTE EL MÉTODO DE CASTING

Se desarrollaron películas de base almidón por el método de evaporación de solvente (Casting) usando ácido cítrico (AC) como esterificante ó reticulante y glicerol como plastificante. Como se detalla en la introducción (sección 1.2.3.1), el AC puede actuar como agente reticulante del almidón debido a su estructura multicarboxilica que permite su unión química tanto con el glicerol como con los grupos hidroxilos del almidón. Un parámetro de alta relevancia para que ocurra la unión química entre los componentes y se produzca la reticulación / esterificación, es la temperatura final del proceso a la que se lleva el material durante la gelatinización del almidón. Tomando como base, la información de la literatura y estudios previamente realizados en el grupo, se propusieron dos valores para dicha temperatura: 75 °C y 85 °C.

En este contexto, se elaboraron cuatro sistemas: dos películas de base almidón con temperatura final de procesamiento de 75 °C y 85 °C (TPS75 y TPS85, respectivamente) y dos películas de base almidón, pero en las que se incluye ácido cítrico, procesadas en la misma forma y hasta las mismas temperaturas finales TPS75-AC y TPS85-AC. En la Tabla 3.1 se describen las composiciones (en base seca) de las películas desarrolladas.

Tabla 3.1. Composición en base seca de las diferentes películas desarrolladas.

Componentes	Base seca (% p/p)	
	TPS75 // TPS85	TPS75-AC // TPS85-AC
Almidón nativo	76.9	71.4
Glicerol	23.1	21.4
Ácido cítrico	0	7.2

Los pesos fueron determinados con un error menor al 1 %.

3.2.1 Influencia de la incorporación de ácido cítrico en la gelatinización del almidón. Cinética de reacción entre los componentes que forman las películas.

Como se describe a continuación, la reticulación / esterificación del almidón mediante el empleo de AC modificó la estructura y las propiedades fisicoquímicas finales de las películas. Con el objetivo de estudiar la variación en la cinética de gelatinización y las posibles reacciones entre los diferentes componentes de las películas a partir de la incorporación del ácido cítrico, se realizó una simulación del proceso de gelatinización de las mezclas previas al sometimiento del proceso de calentamiento para la conformación de los materiales finales, como se explica en la sección 2.3.4 del capítulo 2. En primer lugar, se analizó el efecto de la incorporación del ácido cítrico en la pérdida de masa de los sistemas durante el proceso de gelatinización. La Figura 3.2 muestra la pérdida de masa para el sistema almidón/glicerol/agua con y sin ácido cítrico. Se observa que la pérdida de masa durante la gelatinización es menor para el sistema con AC. Según lo reportado en la literatura, el agregado de AC provoca una disminución en las interacciones intra e intermoleculares entre las cadenas de almidón y produce fuertes interacciones puente hidrogeno entre los grupos hidroxilos del almidón y los grupos carboxilos del AC (Shi, Zhang y col. 2007). Esta interacción conduce a una mayor cantidad de grupos OH que no pueden ser fácilmente evaporados, generando la retención de agua no ligada del sistema por parte del AC.

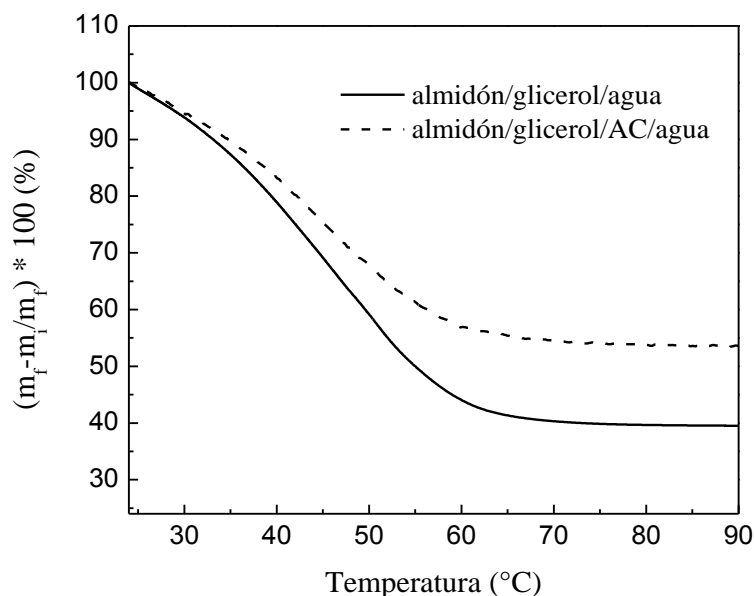


Figura 3.2. Análisis termogravimétrico de los sistemas almidón/glicerol/agua y almidón/glicerol/AC/agua.

Las reacciones entre los diferentes componentes de las películas, así como la temperatura para la cual se produce el 100 % de la gelatinización en cada sistema, fueron analizadas a partir de un ensayo DTA usando las mezclas descritas en la sección 2.3.4 del capítulo 2. En la Figura 3.3A se observa que todos los sistemas presentan picos endotérmicos que corresponden a las reacciones fisicoquímicas entre los componentes. La primera reacción ocurre alrededor de los 46 °C y corresponde al sistema glicerol/AC/agua, sugiriendo la formación de grupos ésteres entre el glicerol y el AC, mientras que el sistema que reacciona a mayor temperatura (~ 60 °C) corresponde al que contiene almidón, ácido cítrico y agua. Este comportamiento es esperable teniendo en cuenta, a partir de la literatura, que los grupos hidroxilos secundarios del almidón son menos reactivos con el AC que los grupos hidroxilos primarios del glicerol (Holser 2008). El pico de temperatura correspondiente a cada uno de los dos sistemas utilizados para la elaboración de películas (almidón/glicerol/AC/agua y almidón/glicerol/agua) está asociado al proceso de gelatinización. Si bien la incorporación de AC no modificó la temperatura correspondiente al pico de gelatinización ($T \sim 52$ °C), condujo a que el proceso de gelatinización se completara a una temperatura menor que en el sistema sin AC. Mientras que el sistema almidón/glicerol/AC/agua alcanza el 100 % de la gelatinización a una temperatura

de ~ 75 °C, el sistema sin AC requiere 80 °C para completar dicho proceso. Por lo tanto, las películas sin AC procesadas a 85 °C logran una completa gelatinización, mientras que las películas sin AC procesadas a 75 °C alcanzan el 82 % de la gelatinización. Paes y col. (Paes, Yakimets y col. 2008) estudiaron el efecto de la temperatura de proceso en la formación de películas de almidón de mandioca a través de microscopía óptica, mostrando que a 75 °C algunos granos de almidón no completaron su proceso de hinchamiento mientras que sí lo hicieron a temperaturas entre 80 °C y 85 °C.

Por otro lado, se puede observar que la reacción en el sistema almidón/glicerol/AC/agua ocurre a temperaturas menores que en el de almidón/AC/agua. Este hecho indica que el almidón interactúa preferencialmente con el grupo éster que con el AC.

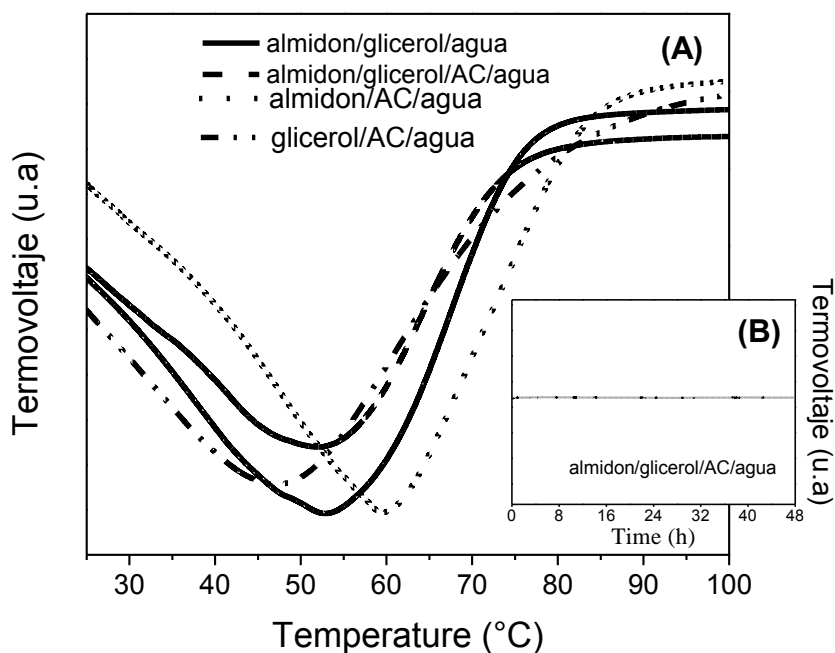


Figura 3.3. (A) Análisis térmico diferencial (DTA) de las reacciones entre los diferentes componentes de las películas y (B) Curva DTA del sistema almidón/glicerol/AC/agua a 50 °C por 48 hs.

Finalmente, con el objetivo de estudiar la posibilidad de que se produzca alguna reacción durante el proceso de secado de las películas, se realizó un análisis isotérmico para el sistema almidón/glicerol/AC/agua inmediatamente luego de completarse el proceso de

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

gelatinización (Figura 3.3B). Las condiciones de ensayo fueron las mismas que las utilizadas en el proceso de secado en la elaboración de las películas (50 °C en estufa durante 48 hs). Se pudo observar que durante el proceso de secado no se produce ninguna reacción. Finalmente, se puede concluir que todas las reacciones entre los componentes de las películas ocurren durante el proceso de calentamiento previo al secado.

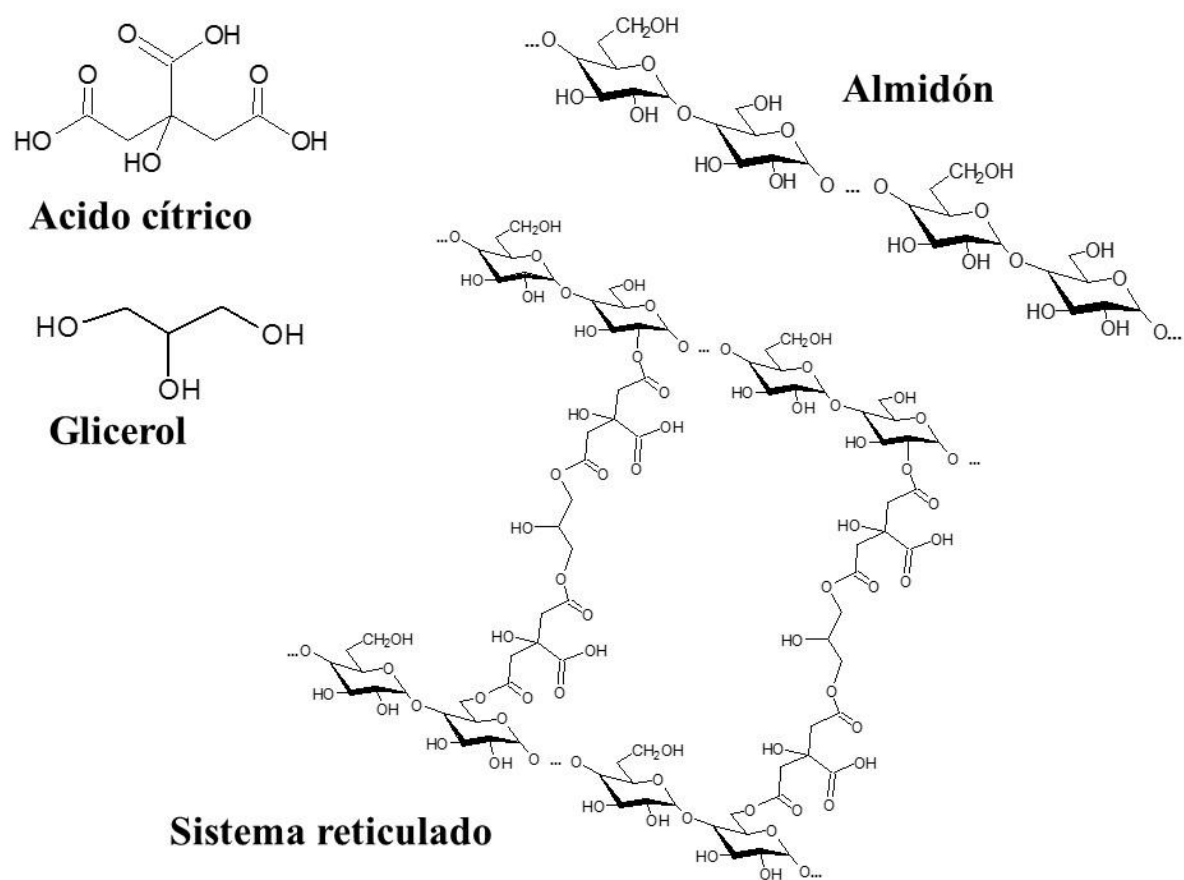


Figura 3.4. Ilustraciones esquemáticas. Ácido cítrico, glicerol, almidón y una estructura propuesta del sistema reticulado.

A partir de todos los resultados obtenidos en esta sección, se propone como esquema del sistema gelatinizado almidón-glicerol-ácido cítrico a una estructura química reticulada como

la que se muestra en la Figura 3.4. El modelo propone una estructura abierta, reticulada, con una disminución en las interacciones intramoleculares de las cadenas de almidón y con grupos OH libres disponibles para interactuar fácilmente con los grupos hidroxilos del agua. A pesar de que las películas con ácido cítrico deberían tener menor cantidad de grupos OH que las películas sin AC debido a las interacciones entre el almidón, el glicerol y el agua, las mismas forman una estructura de red más abierta, por lo que la difusión de moléculas de agua es mucho más rápida, lo que explica la aceleración del proceso de gelatinización.

3.2.2 Estudio de la efectividad del ácido cítrico en las películas de almidón. FTIR, ^1H RMN e Hinchamiento en DMSO.

Con el fin de confirmar el modelo propuesto para la estructura de las películas y determinar si efectivamente el AC actúa como agente reticulante / esterificante del almidón, se realizaron los análisis espectroscópicos FTIR y ^1H RMN, junto con el estudio de las propiedades de hinchamiento en DMSO.

En la Figura 3.5 se exponen los espectros ATR/FTIR de las cuatro películas desarrolladas. Todos los espectros muestran las siguientes bandas características: 3300 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del grupo OH perteneciente al almidón, glicerol y agua, $2980\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, debido al estiramiento CH, y 1650 cm^{-1} , asignado a la absorción de agua por las moléculas de almidón. Con la finalidad de comparar la cantidad de grupos OH disponibles en los diferentes sistemas, se estudió la relación entre la intensidad del pico a 3300 cm^{-1} (I_{3300}) y la intensidad del pico a 1149 cm^{-1} (I_{1149}), asociado a la vibración de estiramiento de C-O en el grupo C-O-H y usado como la banda de referencia en el almidón modificado con AC (Shi, Zhang y col. 2007). La relación de intensidades (I_{3300} / I_{1149}) de las películas con AC resultó menor que la correspondiente a las películas sin reticulante, indicando una menor cantidad de grupos OH disponibles. Esta disminución está relacionada con el número de OH debido a la esterificación entre los grupos COOH del ácido cítrico con los grupos OH del glicerol. Además, la banda asociada a los grupos hidroxilos (3300 cm^{-1}) resultó más ancha y menos intensa en los materiales con AC. Este ensanchamiento es tanto hacia menores como mayores números de onda, revelando mayor presencia de OH libres y de OH formando puente de hidrógeno. Por otro lado, en las películas con ácido cítrico aparece una banda en 1720 cm^{-1} asignada al

estiramiento del grupo C=O (Reddy and Yang 2010) en el grupo ester entre el AC y el glicerol y en el grupo ester entre el almidón y el AC, mostrando que la reticulación fue desarrollada. Los efectos del AC son dependientes de la temperatura de proceso.

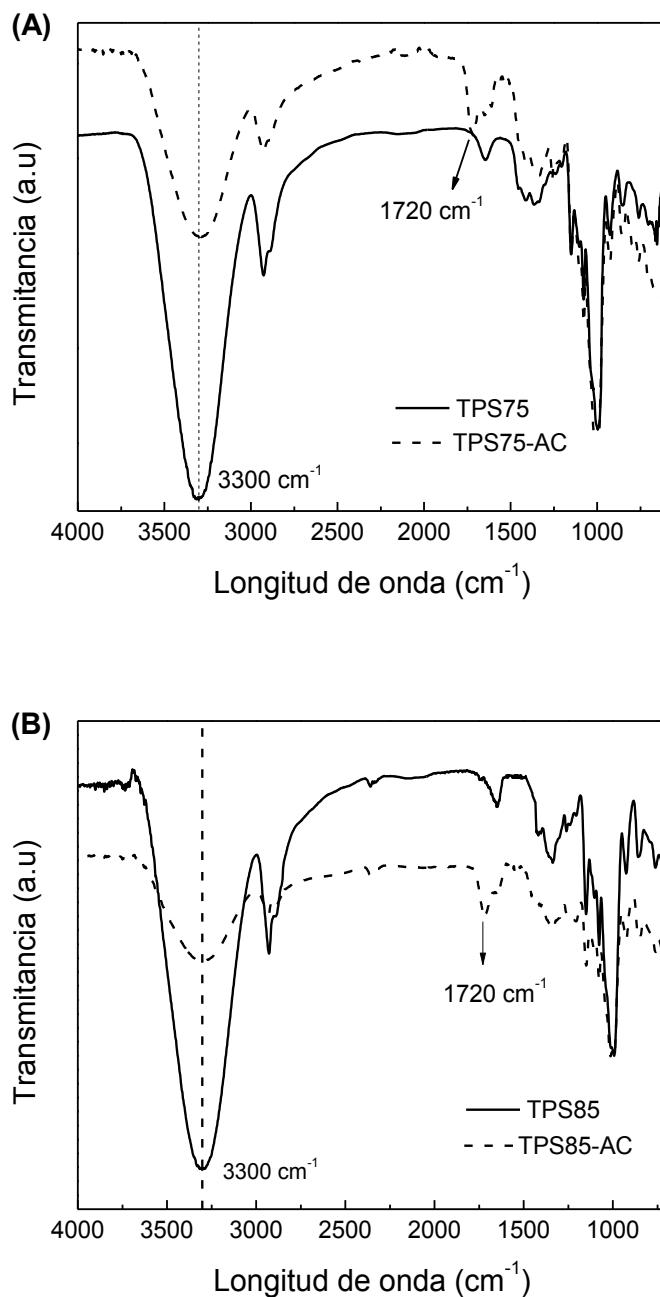


Figura 3.5. Espectros FTIR/ATR para todas las películas estudiadas: (A) películas procesadas a 75 °C y (B) películas procesadas a 85 °C.

Para las películas TPS85-AC la relación de intensidades I_{3300}/I_{1149} resultó mayor que para las películas TPS75-AC, indicando la existencia de una mayor cantidad de grupos OH producidos, posiblemente, por la hidrólisis del almidón. Según lo reportado por Shi y col. (2007), la hidrólisis de los enlaces glucosídicos debido al ácido cítrico se puede evidenciar por un decrecimiento de la intensidad del pico a 1024 cm^{-1} (estiramiento de CO en COC) con respecto al pico en 1149 cm^{-1} (estiramiento de CO en COH). Los resultados de FTIR solo muestran este efecto en el caso de las películas con AC procesadas a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Olsson y col. (Olsson, Menzel y col. 2013), reportó que no se observó hidrólisis en películas de almidón-glicerol-AC cuando se trabajó en soluciones con $\text{pH} \geq 4$. En este trabajo, el pH de los geles obtenidos resultó aproximadamente 6.9, 6.4, 3.9 y 3.4 para TPS75, TPS85, TPS75-AC y TPS85-AC, respectivamente, indicando un incipiente grado de hidrólisis en las muestras con ácido cítrico procesadas a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Otra metodología muy efectiva para evaluar la posible reticulación del almidón es el estudio del hinchamiento de las películas en dimetilsulfóxido (DMSO). Se utilizó este solvente debido a que el almidón nativo es completamente soluble en DMSO (Kumar and Singh 2008). En la Figura 3.6 se observan las películas luego del proceso de hinchamiento en DMSO. Las películas sin AC (TPS75 y TPS85) no se muestran ya que fueron solubilizadas completamente, mientras que los sistemas TPS75-AC y TPS85-AC mantuvieron su integridad hasta el final del ensayo (48 hs). El hecho de que las películas no hayan sido disueltas durante el ensayo, muestra que el uso de ácido cítrico conduce a materiales reticulados. En las películas de almidón y AC las moléculas del polisacárido reticulado provocan un aumento en la resistencia a desarmarse, permitiendo su hinchamiento. Sin embargo, puede notarse que mientras que la película procesada a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ se mantuvo entera, la película TPS85-AC muestra signos de deterioro, desarmándose en pedazos, indicando nuevamente que los efectos del AC son dependientes de la temperatura de proceso. Considerando que la hidrólisis del almidón comienza rompiendo enlaces glucosídicos (Hoover 2000), en particular los enlaces glucosídicos (1-4)- α -D, una incipiente hidrólisis es esperable en el sistema TPS85-AC.

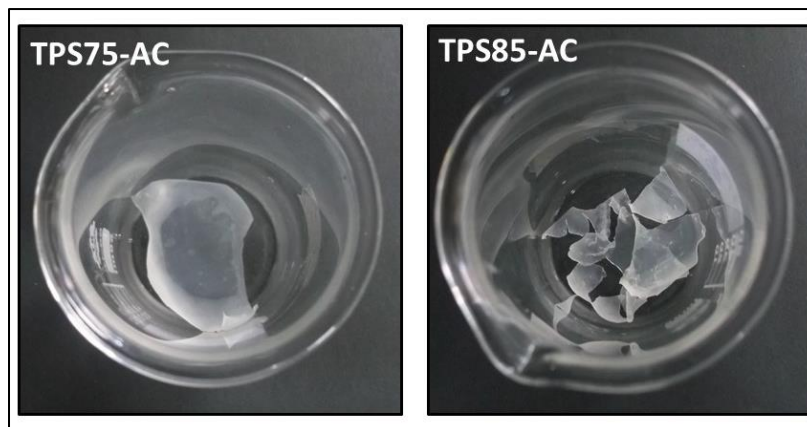


Figura 3.6. Fotografía de TPS75-AC y TPS85-AC luego del hinchamiento en DMSO.

La movilidad molecular fue evaluada midiendo los tiempos de relajación con un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de baja resolución. Los tiempos de relajación son afectados por la presencia de grupos OH libres y por el volumen libre, por lo tanto, es esperable encontrar diferencias producidas por la reticulación en la movilidad del agua de las películas conteniendo AC con respecto a las películas TPS. La curva de decaimiento de la relajación transversal (tiempo de relajación T_2) presentó un comportamiento similar para todos los materiales estudiados. En la Figura 3.7 se muestra, a modo de ejemplo, la curva obtenida para la película TPS75. Se observaron dos decaimientos diferentes, indicando la existencia de dos poblaciones de agua con distinta movilidad, cada una asociada con un tiempo de decaimiento: un tiempo de relajación más corto (T_{21}) y un tiempo de relajación más largo (T_{22}) (Leung, Steinberg y col. 1976, Choi and Kerr 2003). El tiempo T_{21} está relacionada con las poblaciones de agua que están más estrechamente ligadas a las macromoléculas, mientras que T_{22} se asocia a las poblaciones que están menos ligadas (Leung y col., 1976). Ambos decaimientos pueden ser ajustados por la siguiente función exponencial:

$$I = Ae^{\left(\frac{-t}{T_{2i}}\right)} + I_0 \quad (3.1)$$

donde T_{2i} corresponde al tiempo de relajación de los protones, A es la intensidad de la señal en el estado correspondiente a T_{2i} , y I_0 representa la señal de intensidad de los protones en el estado inicial.

En la Tabla 3.2 se exponen los tiempos de relajación obtenidos a partir del ajuste por la ecuación 3.1. En las películas no reticuladas se obtuvo una leve diferencia en el tiempo de decaimiento T_{22} , siendo este parámetro mayor para TPS85, mientras que T_{21} no presentó diferencias significativas entre TPS75 y TPS85. Considerando que el proceso de temperatura no afecta significativamente la estructura del material, este resultado indica que las películas procesadas a 85 °C tienen una mayor cantidad de agua disponible que las procesadas a 75 °C. Por otro lado, T_{22} resultó mayor en las películas conteniendo AC respecto de las películas sin ácido cítrico. Esto significa que, en este último caso, el agua que está menos ligada y las macromoléculas tiene mayor movilidad. Teniendo en cuenta que la incorporación de AC condujo a un menor número de grupos OH libres, aunque alguno de ellos con mayor movilidad (como se demostró en FTIR), los valores obtenidos para T_{22} sólo pueden ser explicados considerando una red más abierta que favorece la movilidad del agua. Estos resultados confirman nuevamente que el AC actúa como agente reticulante del almidón. El aumento del tiempo T_{22} en TPS85-AC respecto con TPS85, resultó menor si se lo compara con el aumento de este parámetro obtenido en las películas procesadas a 75 °C, sugiriendo la existencia de un fenómeno adicional, que podría ser el corte de las cadenas por la hidrólisis del almidón, concordando con los resultados de hinchamiento en DMSO y FTIR.

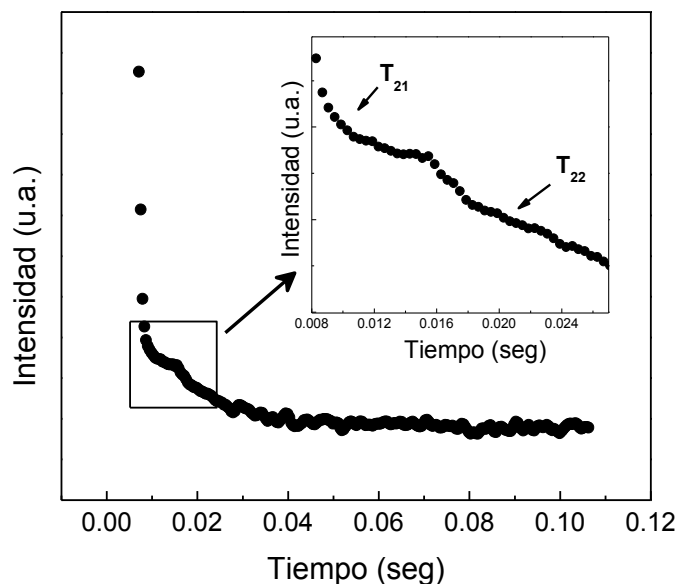


Figura 3.7. Decaimiento de inducción libre para el sistema TPS75, mostrando los dos procesos de relajación.

Tabla 3.2. Tiempos de relajación T_{21} y T_{22} obtenidos del ajuste exponencial para las películas desarrolladas.

Sistema	T_{21} (ms)	T_{22} (ms)
TPS75	$0,57 \pm 0,01^{a,b}$	$12,4 \pm 0,4$
TPS85	$0,59 \pm 0,01^a$	$13,5 \pm 0,4$
TPS75-AC	$0,56 \pm 0,01^b$	$15,7 \pm 0,5^c$
TPS85-AC	$0,55 \pm 0,01^b$	$15,9 \pm 0,6^c$

Iguals letras en las mismas columnas indican que no existen diferencias significativas ($p > 0,5$).

3.2.3 Influencia de la reticulación en la respuesta de las películas (absorción y contenido de humedad, cristalinidad, retrogradación y biodegradabilidad)

En las dos secciones anteriores se demostró que el ácido cítrico puede actuar como agente reticulante en las dos películas fabricadas; sin embargo, también se observó que, para temperaturas de procesamiento de 85 °C, el material presenta una incipiente hidrólisis. Teniendo esto en cuenta, es esperable que las propiedades de las películas también se modifiquen con la temperatura final de procesamiento. Con el fin de estudiar la influencia de la reticulación y de la temperatura de procesamiento en las propiedades fisicoquímicas de las películas, se realizaron estudios de contenido de humedad, absorción de humedad, difracción de rayos x y biodegradabilidad en suelo.

El contenido de humedad (CH) y la absorción de humedad (AH) indican la cantidad de humedad proporcional en la película y su capacidad de absorber en el tiempo humedad desde el ambiente, respectivamente. Ambos parámetros decrecen con la adición de ácido cítrico (Figura 3.8A y Figura 3.8B). La disminución de CH en las películas debido a la incorporación del AC es consistente con la disminución del número de grupos OH disponibles observada en los estudios de FTIR. Esta tendencia fue observada también por Ghanbarzadeh y col. (Ghanbarzadeh, Almasi y col. 2011) en películas de almidón con agregado de diferentes

concentraciones de ácido cítrico. La reducción en AH en los sistemas TPS75-AC y TPS85-AC fue esperable teniendo en cuenta la menor cantidad de grupos OH que contienen respecto de los sistemas sin AC como consecuencia de la reticulación, mejorando la resistencia al agua de las películas (Krumova, López y col. 2000). La disminución en la absorción de agua con la incorporación de AC ha sido observada por varios autores (Ghanbarzadeh, Almasi y col. 2011, Olsson, Hedenqvist y col. 2013). En el caso de los materiales sin ácido cítrico, se obtuvo un límite de saturación alrededor del 33 %, acordando con los valores reportados en la literatura para películas de almidón con glicerol (Ghanbarzadeh & Almasi, 2013; Olsson y col., 2013). La reducción de la absorción de humedad debido al uso del AC resultó dependiente de la temperatura de procesamiento, siendo alrededor de un 30 % para TPS75-AC y ~ 20 % para TPS85-AC. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las caracterizaciones anteriores, esta dependencia era esperable considerando la presencia de una incipiente hidrólisis en el sistema TPS85-AC que genera una estructura de red más abierta.

Considerando la aplicación de las películas en la industria de embalajes para alimentos, un factor importante y necesario es poder controlar la retrogradación que sufren las películas de base almidón durante su almacenamiento, ya que éste puede modificar las propiedades de las películas (Gudmundsson 1994). La formación de una estructura de red debería cambiar la respuesta del material frente a la retrogradación del almidón. El efecto de la incorporación del AC en la retrogradación de los sistemas se estudió a través de difracción de rayos X (DRX). La Figura 3.9A muestra los patrones de DRX para todas las películas desarrolladas luego de 15 días de almacenamiento. Las muestras sin ácido cítrico exhibieron un patrón mayoritariamente amorfo con dos pequeños picos en 19,8 ° y 22,1 ° característicos de la estructura cristalina tipo B. Es bien conocido que la retrogradación es un proceso que depende fuertemente del contenido de agua y que provoca un aumento en la cristalinidad con el incremento del grado de hidratación (Buléon, Véronèse y col. 2007). De acuerdo a los resultados de la Figura 3.8B, TPS85 tiene mayor CH que TPS75. Por otro lado, se mostró que mientras TPS85 completa el proceso de gelatinización, TPS75 alcanza sólo el 82 % confirmando que el material tiene granos sin romper (cristalinos). Por lo tanto, en el caso de TPS75 hay dos efectos que contribuyen a su cristalinidad: la retrogradación del almidón y la incompleta gelatinización, mientras que en TPS85, la cristalinidad se debe solamente a la retrogradación, que será mayor que en TPS75 como consecuencia de su mayor contenido de humedad.

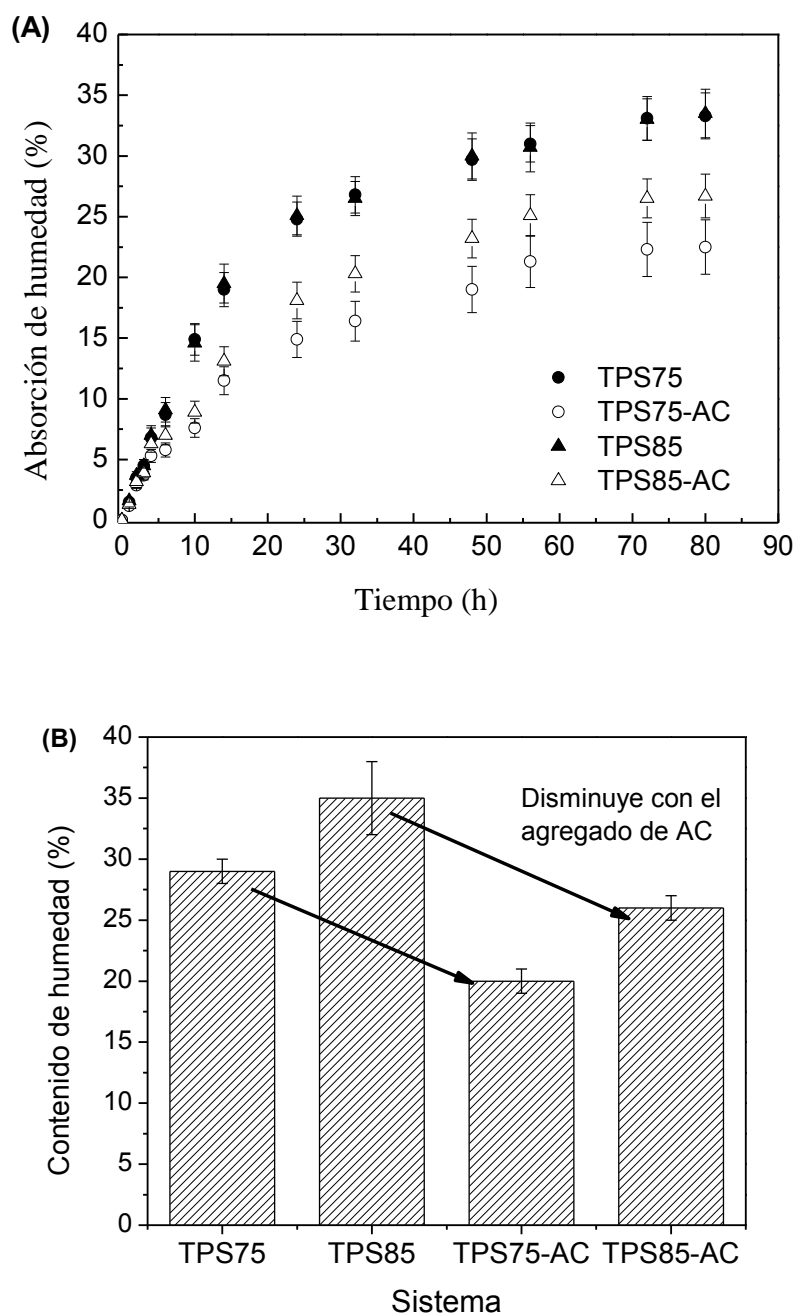


Figura 3.8. (A) Curvas de absorción de humedad y (B) contenido de humedad para todas las películas estudiadas.

Con respecto a las películas con AC, TPS75-AC y TPS85-AC resultaron materiales completamente amorfos luego de 15 días de almacenamiento, lo que concuerda con la idea de que la incorporación de AC generó la reticulación del almidón. Con el objetivo de reforzar

esta idea, se realizaron los patrones de DRX de los cuatro sistemas luego de 40 días de almacenamiento (Figura 3.9B).

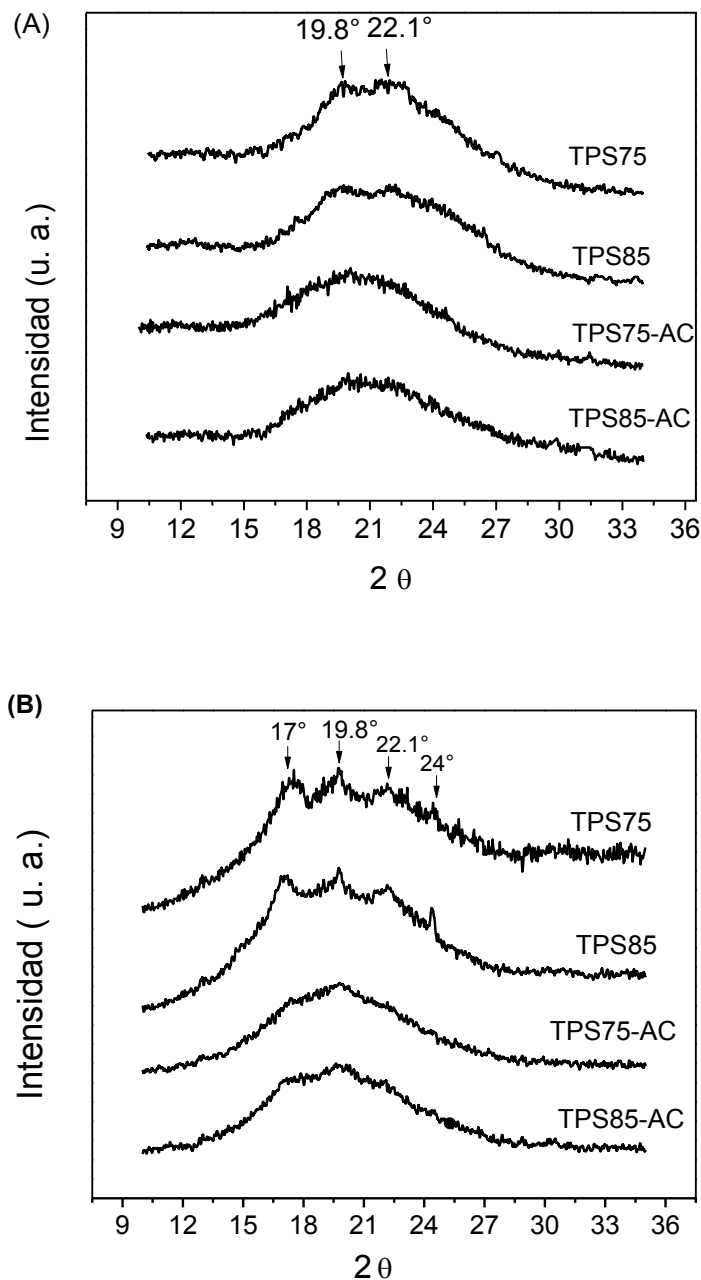


Figura 3.9. Patrón DRX de las diferentes películas estudiadas luego de: (A) 15 días y (B) 40 días de almacenamiento.

Los difractogramas de las películas reticuladas correspondieron a materiales amorfos, confirmando la efectividad de reticulción, mientras que las películas no reticuladas aumentan su cristalinidad. Las películas sin AC mostraron dos nuevos picos ubicados en $2\theta = 17^\circ$ y 24° , correspondientes también a la estructura cristalina tipo B del almidón, asociados a la retrogradación de la amilopectina, la cual ocurre más lentamente que la de la amilosa (Rindlav-Westling, Stading y col. 1998, Forssell, Hulleman y col. 1999).

Otra propiedad que puede variar debido a la formación de una estructura de red provocada por el uso del AC es la biodegradación de las películas. Teniendo en cuenta que una característica importante de las películas para su uso como reemplazo de los materiales sintéticos es que sean biodegradables, se evaluó en forma cualitativa la influencia del AC en la biodegradación en suelo de las películas, según lo explicado en la sección 2.3.11 del capítulo 2.

La Figura 3.10 muestra la apariencia macroscópica como función del tiempo de las películas luego de ser enterradas en un compost vegetal. Independientemente de la temperatura de procesamiento y de la incorporación de AC, todas las películas mostraron una significativa degradación luego de los 30 días que duró el ensayo. Se puede observar que luego de 6 días de entierro los materiales cambian su tonalidad (color) y exhiben poros, mostrando signos del comienzo de la degradación. Para TPS75 y TPS85 el proceso de degradación fue significativo a los 12 días, mientras que para las películas con AC fue necesario 18 días. Durante el ensayo, el agua se difunde dentro de la muestra polimérica causando hinchamiento y acelerando la biodegradación debido al crecimiento microbiano. Como se mostró en la Figura 3.8A, la incorporación de ácido cítrico decrece la absorción de humedad, por ende, se produce una reducción en el ataque de microorganismos en las películas reticuladas. Estos resultados coinciden con aquellos reportados por Maiti y col. (Maiti, Ray y col. 2012) en películas de base almidón/PVA, donde se observa que la reticulación retrasa la biodegradación en los primeros 15 días de ensayo.

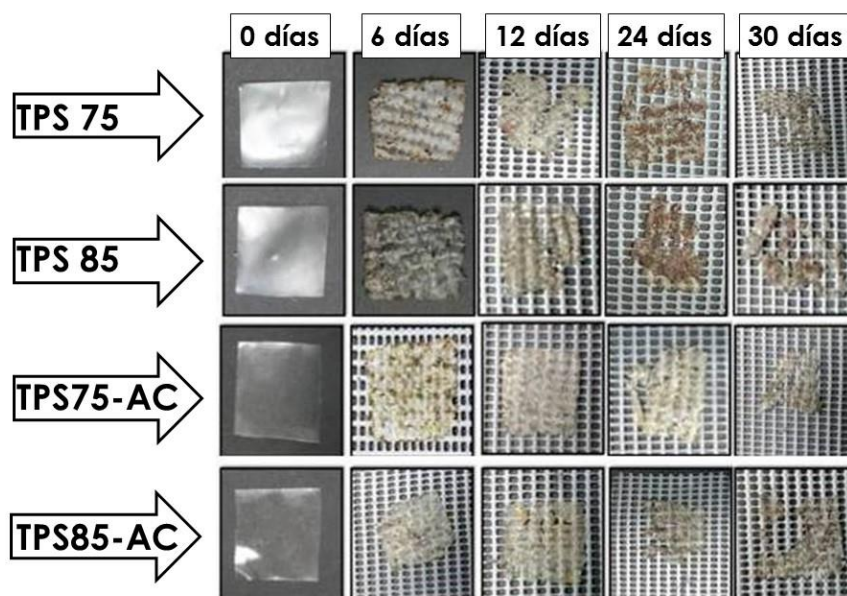


Figura 3.10. Fotografía de las películas durante el ensayo de biodegradación por 30 días.

3.2.4 Influencia de la reticulación en las propiedades mecánicas y de transporte

Teniendo en cuenta la potencial aplicación de las películas (tanto en envases como en recubrimiento de alimentos), es fundamental el estudio de la resistencia mecánica del material y la permeabilidad al vapor de agua.

Los cambios en las propiedades mecánicas producidos por la incorporación de AC y por la temperatura final de procesamiento se investigaron a partir de la evaluación de sus diferentes procesos de relajación térmica de la parte amorfa, excitando el material a una frecuencia fija, y evaluando el comportamiento de las curvas de tensión-deformación al deformar el material a una velocidad constante, como se detalla en el capítulo 2 (sección 2.3.5).

En la Figura 3.11 se muestran las curvas de tangente de pérdida o fricción interna en función de la temperatura, determinadas a partir de ensayos de DMTA. En todos los casos se observa el proceso de relajación correspondiente a la fase rica en glicerol (alrededor de $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los materiales sin AC y $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$ para las películas con AC) y la relajación de la fase rica en almidón ($\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los materiales sin AC y $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ para las películas con AC). La relajación asociada a la fase rica en glicerol no depende de la temperatura final del proceso de calentamiento pero

sí se modifica fuertemente con la adición del ácido cítrico. El AC provoca una disminución en la intensidad de relajación, aumenta su ancho y desplaza el pico hacia mayores temperaturas. La disminución de la intensidad, conjuntamente con el incremento del ancho, indica que no hay un mecanismo preponderante, sino que existen varios mecanismos diferentes que contribuyen a la relajación. El desplazamiento hacia mayores temperaturas está indicando que el glicerol aumentó el número de interacciones (esta menos separado en fases). Esto también podría deberse a las interacciones del glicerol con el ácido cítrico.

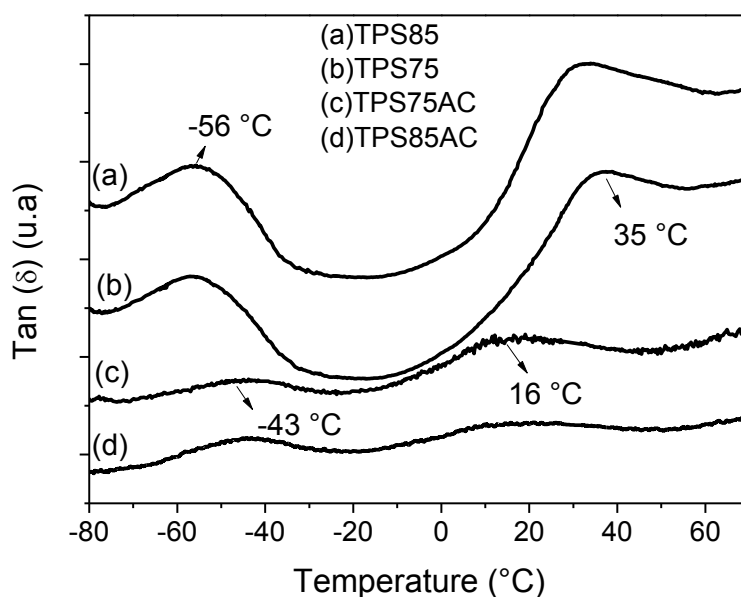


Figura 3.11. Tangente de pérdida en función de la temperatura para las cuatro películas desarrolladas.

El pico de alrededor de 35 °C en TPS75 y TPS85 presentó un decremento en intensidad y un corrimiento a menores temperaturas con la adición de AC. Esta disminución en la temperatura de transición de la fase rica almidón implica que una menor energía es necesaria para mover las cadenas; esto puede deberse a que el AC generó una red muy abierta con posibilidad de largos movimientos de la cadena principal. Por otro lado, si el AC hubiese generado una alta densidad de puntos de reticulación, se habría observado un corrimiento de la T_g hacia mayores temperaturas y los resultados de $^1\text{HRMN}$ tendrían que haber mostrado una disminución en la movilidad molecular. Sin embargo, la movilidad molecular resultó mayor en las muestras con AC, conduciendo a un incremento en el volumen libre, posiblemente debido a la disminución de la cantidad de grupos OH de las moléculas de almidón que pueden formar enlace

hidrógeno entre cadenas (Shi y col., 2007). En el caso de las películas con AC, la presencia de un mayor volumen libre provocó un corrimiento hacia menores temperaturas del pico a ~ 35 °C.

La Figura 3.12 muestra las curvas tensión en función de la deformación de las películas desarrolladas. Por un lado, se puede observar que la modificación en la temperatura de calentamiento en el material matriz no provocó diferencias significativas en las propiedades mecánicas estudiadas (Tabla 3.3). En los materiales conformados con ácido cítrico, se obtuvo un aumento en la deformación a rotura y una disminución tanto en el módulo de Young (E) como en la tensión a rotura (σ_R).

Las caracterizaciones antes realizadas mostraron que efectivamente el AC genera una red y que éste es más efectivo en el caso en el que las películas fueron procesadas a 75 °C. Como sugirieron los resultados de ^1H RMN y los valores de T_g , al generarse esta red, se obtiene una estructura más abierta que la que se tiene en los casos sin AC, en los cuales las moléculas de almidón pueden interactuar entre sí, generando una estructura cerrada. El material obtenido será más elástico, pero tendrá menor módulo de Young y menor tensión a rotura.

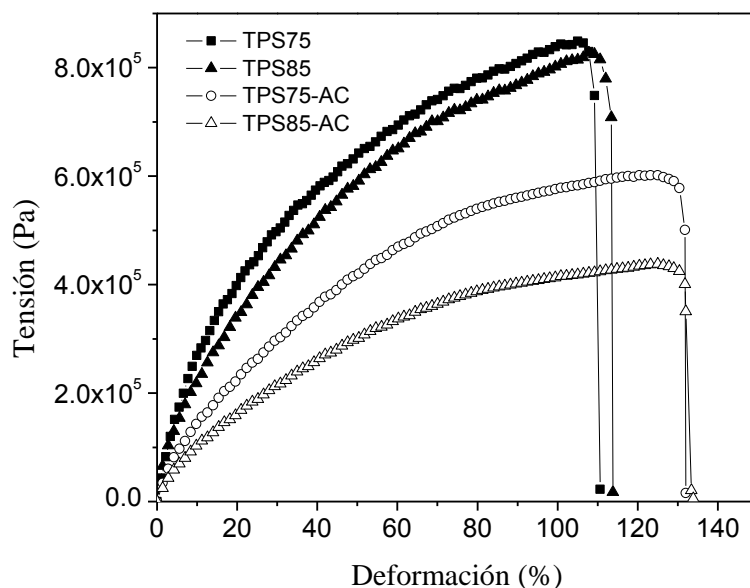


Figura 3.12. Curvas de tensión en función de la deformación para las películas desarrolladas.

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

Adicionalmente, en el caso del material tratado a 85 °C se observó que parte del almidón está hidrolizado. Este almidón de bajo peso molecular podría estar actuando como plastificante y así, disminuir la tensión a rotura.

Considerando la posible aplicación de las películas para envases o recubrimientos de alimentos, un requerimiento necesario es que la permeabilidad al vapor de agua (WVP) sea lo más baja posible para reducir la transferencia de humedad entre el producto y el medio ambiente. Los valores de WVP de las muestras sin AC (Tabla 3.3) resultaron del mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura para películas de almidón de mandioca (Bertuzzi, Armada y col. 2007, García, Famá y col. 2009), mientras que la incorporación de AC condujo a una disminución de un 36 % para las películas procesadas a 75 °C y un 17 % para TPS85-AC, confirmando nuevamente la formación de una red. Varios autores reportaron que la adición de AC en películas de base almidón reduce WVP debido a la sustitución de grupos OH, hidrofílicos, por grupos esters, hidrofóbicos, (Ma, Chang y col. 2009, Reddy and Yang 2010, Ghanbarzadeh, Almasi y col. 2011).

Finalmente, todos los resultados obtenidos y los análisis realizados en esta sección (Sección 3.2) conducen a que el empleo de ácido cítrico resultó una estrategia eficaz para la obtención de películas de almidón reticuladas, utilizando una temperatura final de procesamiento de 75 °C ó levemente mayor, sin llegar a los 85 °C

Tabla 3.3 Permeabilidad al vapor de agua (WVP) y parámetros obtenidos a partir del ensayo de tracción uniaxial: módulo de Young (E), tensión a rotura (σ_R), deformación a rotura (ϵ_R).

Sistema	WVP (g/msPa) x 10 ⁻¹⁰	E (MPa)	ϵ_R (%)	σ_R (MPa)
TPS75	2,8 ± 0,2 ^a	2.9 ± 0.2	108 ± 5 ^b	0,85 ± 0,09 ^c
TPS85	2,9 ± 0,2 ^a	2.4 ± 0.2	112 ± 5 ^b	0,82 ± 0,08 ^c
TPS75-AC	1,8 ± 0,2 ^a	1.6 ± 0.2	124 ± 5	0,60 ± 0,06
TPS85-AC	2,2 ± 0,2	1.1 ± 0.1	135 ± 5	0,44 ± 0,05

Iguals letras en las mismas columnas indican que no existen diferencias significativas ($p > 0,5$).

Los resultados obtenidos en esta sección fueron publicados en dos revistas internacionales indexadas. Además, se realizó su divulgación a través de su presentación en congresos nacionales e internacionales en el área de materiales

En esta sección se demostró que es posible obtener materiales de base almidón con potenciales aplicaciones mediante el método de evaporación de solvente. Sin embargo, esta técnica de fabricación resulta de pobre rendimiento (pocas muestras en relación al largo tiempo empleado en el procesamiento), limitando su aplicación industrial. La extrusión es un método de procesamiento fácilmente escalable, siendo en la actualidad la técnica mayormente utilizada por la industria del plástico. Teniendo en mente la idea de desarrollar películas que sean de fácil traspaso al sector industrial, todos los materiales obtenidos en las próximas secciones fueron desarrollados mediante el proceso de extrusión.

3.3 PROPIEDADES DE PELÍCULAS OBTENIDAS MEDIANTE EL PROCESO DE EXTRUSIÓN

3.3.1 Influencia de la velocidad de proceso en las propiedades de películas de almidón mediante la técnica de extrusión

La velocidad de tornillo es un parámetro fundamental en el procesamiento del almidón durante la extrusión. Conocer el valor adecuado de este parámetro es crucial para obtener un producto final con las características apropiadas de acuerdo a la aplicación deseada. Por lo tanto, el objetivo de esta sección del trabajo de Tesis fue evaluar la influencia de la velocidad de tornillo en las propiedades finales de películas de almidón nativo. Para ello, se empleó un material con una composición única: (60 % p/p), glicerol (20 % p/p) y agua (20 % p/p), y se los procesó por extrusión a diferentes velocidades: 40 rpm, 80 rpm y 120 rpm. El perfil de temperaturas determinado a partir de la literatura y de las pruebas preliminares, utilizado en la fabricación de todos los materiales fue

90°C/100°C/110°C/120°C/120°C/130°C/130°C/140°C/130°C/120°C (desde la zona de alimentación hasta la boquilla).

3.3.1.1 Influencia de la velocidad de proceso en la morfología

Se adquirieron imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) de todos los materiales obtenidos luego del proceso de extrusión y antes de ser peletizado (cordones de ~ 1cm de diámetro) y de las películas obtenidas por termo-compresión de los pellets. En la Figura 3.13 se muestran las micrografías de fractura criogénica correspondiente a los cordones (C40, C80 y C120). Las muestras procesadas a 40 rpm y 120 rpm presentaron granos de almidón rotos dentro de una superficie suave, mientras que C80 mostró una superficie rugosa y homogénea sin presencia de granos, típica de los materiales de almidón plastificados con glicerol. El tamaño y la densidad de los granos rotos para C120 fue menor comparado con C40. Como se mencionó en la sección 1.2.4.3 del capítulo 1, el proceso de extrusión involucra reacciones tanto físicas como químicas, como por ejemplo, la expansión del grano, gelatinización, descomposición, fusión y cristalización (Lai and Kokini 1991, Liu, Wu y col. 2009). Si la energía involucrada en el proceso no es suficiente, es posible que algunos granos de almidón no alcancen a romperse. El cordón obtenido a 40 rpm mostró una mayor cantidad de granos enteros (Figura 3.13a), indicando que la energía mecánica específica (SME) no fue suficiente para romper algunos granos. Según la ecuación 1.1 (sección 1.2.4.3-b del capítulo 1) la SME es proporcional a la velocidad del tornillo de la extrusora, por lo que menores rpm, conducen a menores valores de energía. Por lo tanto, teniendo en cuenta la micrografía correspondiente al sistema C40, podemos concluir que una velocidad de 40 rpm no fue suficiente para procesar este material. En el caso del cordón fabricado a 80 rpm, SME parece ser suficiente para obtener un cordón plastificado sin la presencia de granos (Figura 3.13b). Cuando se aumentó la velocidad a 120 rpm, según la ecuación 1, SME también incrementó, conduciendo a una mayor energía de proceso comparado con C40 y C80. En este contexto, se esperaría que en C120 no hubiese presencia de granos, sin embargo, se observan algunos granos rotos (aunque de menor tamaño y densidad que C40), demostrando que parte del material fabricado a 120 rpm no fue procesado (Figura 3.13c). Es bien conocido que la gelatinización del almidón en la extrusión involucra tiempo y temperatura (Lai and Kokini 1991); si el proceso de extrusión se

produce en un tiempo corto, entonces, puede ocurrir que no se produzca la gelatinización completa del almidón. Teniendo esto en cuenta, y que el perfil de temperatura usado fue el mismo en todos los casos, la presencia de granos en C120 se debe al corto tiempo transcurrido durante el proceso de extrusión. Considerando estos resultados, la velocidad de tornillo de 80 rpm es la más óptima en términos de fuerzas mecánicas de corte y tiempo de procesamiento para obtener materiales homogéneamente plastificados y con completa gelatinización, mientras que los cordones C40 y C120 resultaron materiales inhomogéneos, con presencia de granos sin gelatinizar.

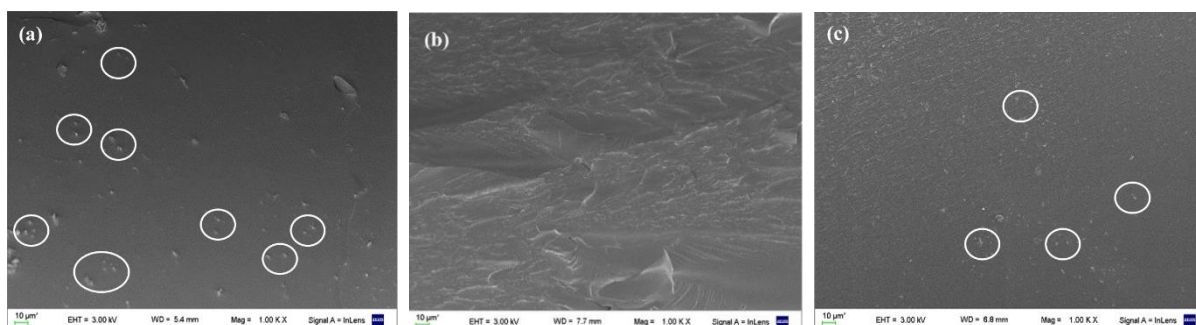


Figura 3.13. Micrografía de superficie de fractura criogénica de los materiales luego de ser extrudidos y antes de ser peletizados: (a) C40, (b) C80 y (c) C120. Los círculos muestran la presencia de granos en C40 y C120. Magnificación 1 KX.

Con la finalidad de observar la diferencia en la morfología de los cordones y la de las películas obtenidas luego de peletizar los cordones y prensarlos (películas: TPS40, TPS80, TPS120), se evaluaron las micrografías SEM de las superficies de fractura criogénica de las películas (Figura 3.14). La película procesada a 80 rpm conservó la superficie rugosa obtenida para el cordón (C80), mientras que TPS40 mantuvo parte de los granos observados en los cordones extrudidos a esa velocidad (C40). En la Figura 3.14c se puede observar que luego de que los pellets del material procesado a 120 rpm fueron prensados, los granos rotos de almidón desaparecieron. Durante el prensado, los granos fueron completamente gelatinizados y/o fundidos debido a la presión/temperatura/tiempo empleado. Entonces, las películas, TPS120 resultaron un material sin la presencia de granos. Este resultado es muy importante considerando el uso que se le da al material. Si es implementado como película, entonces procesarlo a una velocidad de 120 rpm conduce a un material termoplástico con el glicerol distribuido homogéneamente.

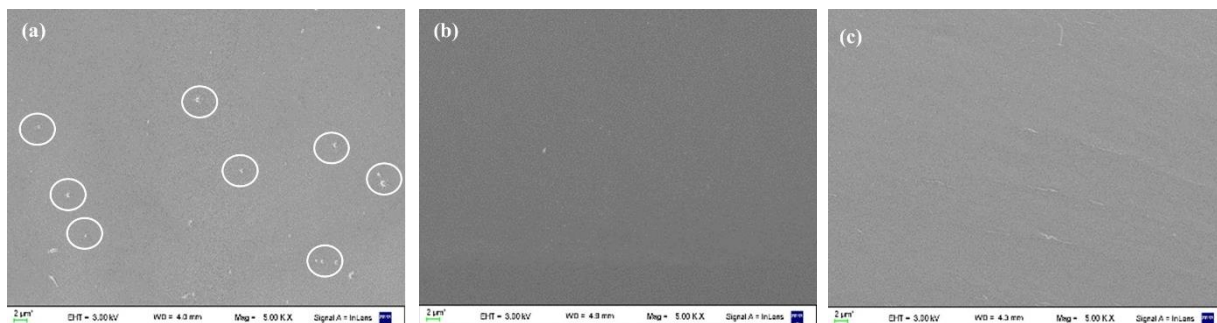


Figura 3.14. Micrografías SEM de superficie de fractura criogénica de las películas desarrolladas: a) TPS40, b) TPS80 y c) TPS120. Magnificación 5 KX.

3.3.1.2 Influencia de la velocidad de proceso en las propiedades mecánicas y de transporte

A fin de conocer y analizar la respuesta mecánica de las películas extrudidas a diferentes velocidades de proceso (rpm), se realizaron estudios mecánicos dinámicos y de tensión uniaxial como es detallado en el capítulo 2 (sección 2.3.5).

La Figura 3.15 muestra la tangente de pérdida en función de la temperatura para las tres películas desarrolladas, obtenidas a partir de los ensayos mecánicos dinámicos. La curva asociada a TPS120 presentó dos procesos de relajación: un pico de temperatura bien marcado alrededor de 71 °C y otro, de menos intensidad, aproximadamente en 10 °C. De acuerdo con la literatura, la primera transición ($T \sim 10$ °C) corresponde al acomodamiento de las cadenas amorfas de amilopectina en presencia de humedad (García, Famá y col. 2009), y la segunda, es atribuida a la transición de los dominios de la fase rica en almidón. Considerando lo reportado por diferentes autores, el proceso de relajación relacionado con la transición vítrea de los dominios ricos en almidón se encuentra en un rango de temperaturas de 30-100 °C (García, Famá y col. 2009, Madrigal, Sandoval y col. 2011, Morales, Candal y col. 2015). La película TPS80 mostró un comportamiento similar al de TPS120 pero con picos menos marcados, siendo el primero casi imperceptible, típico de una película termoplástica de almidón con el plastificante homogéneamente distribuido. La mayor intensidad en las transiciones de la película procesada a 120 rpm indica una menor cantidad de modos de relajación,

probablemente debido a la menor presencia de glicerol en la fase rica del almidón, siendo las interacciones almidón-almidón las más dominantes.

Durante el proceso de gelatinización, la estructura del grano de almidón colapsa y la amilosa y la amilopectina son parcialmente separadas. Los efectos de corte durante la extrusión contribuyen a mejorar esta separación, y a que la amilosa sea parcialmente lixiviada de la amilopectina (Liu, Xie y col. 2009). Por lo tanto, mientras la amilosa gelatinizó (amilosa desordenada), posiblemente parte de la amilopectina no lo haya hecho (cristal). Considerando que en el cordón procesado a 120 rpm se observaron granos rotos (almidón no completamente gelatinizado), es posible que parte de la amilopectina haya permanecido dentro del grano sin gelatinizar en la matriz termoplástica. Una vez que el material fue prensado, éste grano, probablemente rico en amilopectina gelatinizó y/o se fundió, creando interacciones glicerol-amilopectina, conduciendo a una película completamente gelatinizada. En la Figura 3.16 se expone un esquema de la posible configuración con la presencia de las interacciones glicerol-amilopectina.

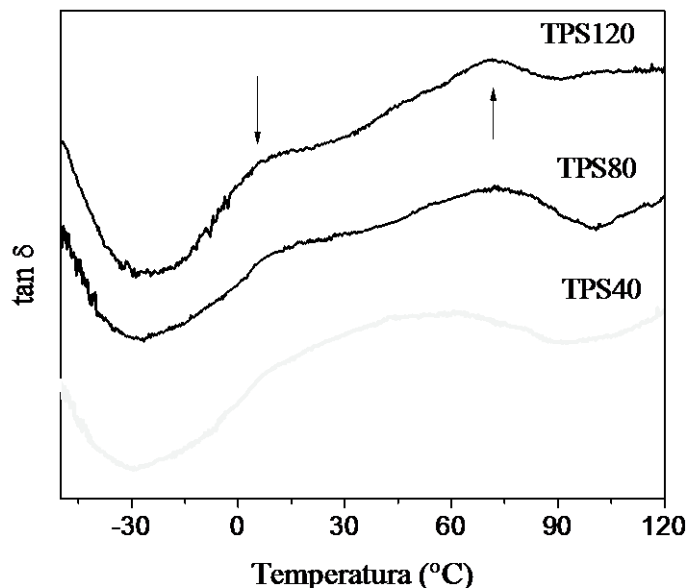


Figura 3.15. Tangente de pérdida en función de la temperatura para las películas desarrolladas.

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

La película fabricada a 40 rpm mostró una transición muy ancha entre 10 °C y 60 °C. Teniendo en cuenta la estructura de TPS40 (granos rotos en una matriz plastificada, con una alta concentración de glicerol no homogéneamente distribuido), la transición observada corresponde al dominio almidón-glicerol, y resultó ancha debido a los diferentes mecanismos ocurridos por la distribución no homogénea de glicerol. Por otro lado, el pico de esta transición se corrió hacia menores temperaturas respecto a los otros materiales debido a la mayor cantidad de glicerol presente en el área plastificada de TPS40

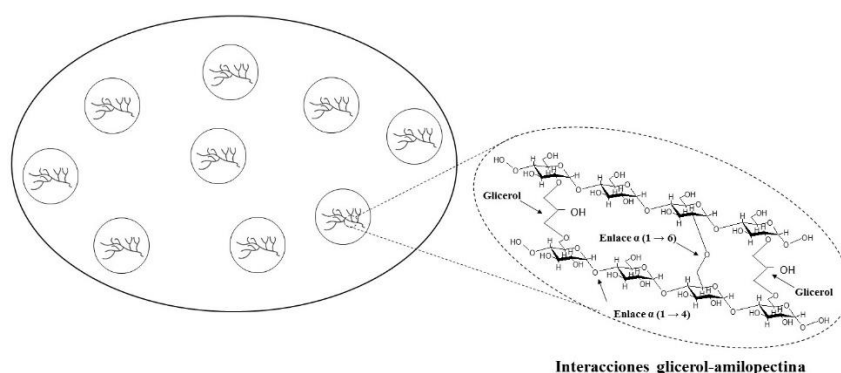


Figura 3.16. Esquema de la posible configuración de las interacciones glicerol-amilopectina en la matriz de almidón.

En la Figura 3.17 se exhiben las curvas representativas de tensión-deformación para todas las películas. Todos los materiales mostraron un rango viscoelástico donde la tensión aumenta linealmente con la deformación, seguido de un comportamiento no lineal. A partir de la zona no lineal, cada material mostró un comportamiento diferente. TPS40 rompió inmediatamente debido a la presencia de granos de almidón, los cuales actúan como propagadores de fisuras, evitando la deformación plástica. Las películas procesadas a 120 rpm mostraron una zona muy pequeña de deformación plástica antes de romperse, y TPS80 presentó un rango de deformación plástica levemente mayor, sugiriendo una mayor ductilidad.

En la Tabla 3.4 se describen los valores de módulo de Young (E), tensión a rotura (σ_R) y deformación a rotura (ϵ_R) de los diferentes materiales. Las películas procesadas a una

velocidad de 80 rpm presentaron los menores valores de módulo y tensión a rotura y el valor más alto para la deformación a rotura.

Para las películas TPS 40 y TPS120 se obtuvieron valores de modulo similares y mayores al de TPS80. En el caso de las películas extrudidas a 40 rpm, este hecho era esperable teniendo en cuenta la presencia de granos rotos en este material, lo que provoca que el módulo aumente y la deformación a rotura disminuya significativamente respecto de TPS80. Por otro lado, el mayor módulo de TPS120 comparado con TPS80 es consecuencia de las fuertes interacciones almidón-almidón que aparecen en este material luego de ser prensado, como fue explicado anteriormente a partir de las curvas de $\tan \delta$. Es bien conocido, que estas interacciones son mucho más fuertes que las de almidón-glicerol, conduciendo a un aumento en el módulo.

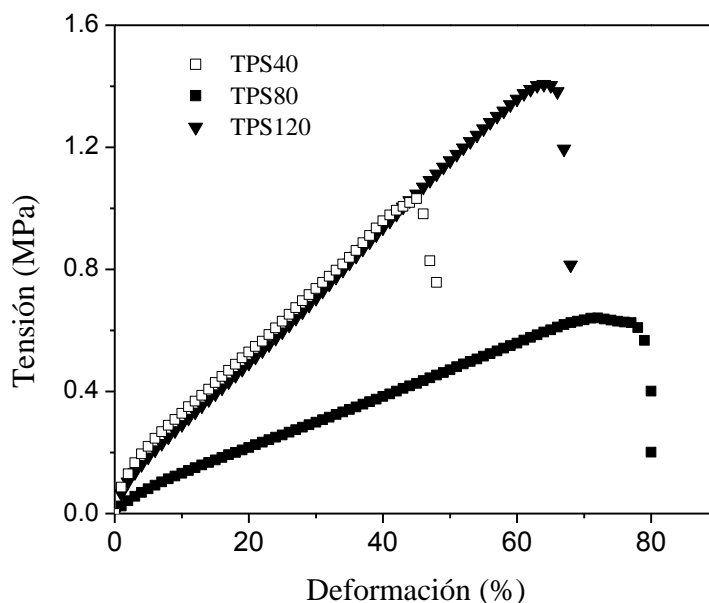


Figura 3.17. Curvas de tensión –deformación para las tres películas estudiadas.

Teniendo en cuenta que la variación en la velocidad de tornillo modificó la morfología de las películas, en particular, dejando granos sin gelatinizar en TPS40, es esperable que haya cambios en las propiedades de transporte de los materiales. Con el objetivo de estudiar estos cambios, se llevaron a cabo ensayos de permeabilidad al vapor de agua (WVP) en todas las películas desarrolladas.

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

En la Tabla 3.4 figuran los resultados obtenidos para la permeabilidad al vapor de agua de las películas. La película desarrollada utilizando una velocidad de tornillo de 40 rpm fue la que obtuvo el valor más alto de WVP. Este resultado es consistente con la estructura de este material. La presencia de granos de almidón y la separación en fase conducen a un material con una reducción en la cohesión y homogeneidad de la matriz plastificada, provocando trayectorias preferenciales que facilitan la transferencia de moléculas de agua, conduciendo a un aumento en WVP. Los valores de permeabilidad al vapor de agua de TPS80 y TPS120 no presentan diferencias significativas entre sí y acuerdan con los valores reportados en la literatura para películas de almidón plastificadas.

Tabla 3.4. Permeabilidad al vapor de agua (WVP), solubilidad (S) y parámetros obtenidos a partir del ensayo de tracción uniaxial: módulo de Young (E), tensión a rotura (σ_R), deformación a rotura (ϵ_R).

Sistema	WVP (g/msPa) $\times 10^{-10}$	E (MPa)	ϵ_R (%) [± 5]	σ_R (MPa)	S (%)
TPS40	12,0 \pm 1,2	21 \pm 2 ^b	45	1,0 \pm 0,2 ^c	31 \pm 3 ^d
TPS80	6,1 \pm 0,7 ^a	9 \pm 1	78	0,55 \pm 0,08	32 \pm 4 ^d
TPS120	6,9 \pm 0,8 ^a	21 \pm 2 ^b	65	1,4 \pm 0,2 ^c	25 \pm 2

Iguales letras en las mismas columnas indican que no existen diferencias significativas ($p > 0,5$).

3.3.1.3 Influencia de la velocidad de proceso en la degradación térmica y estructura cristalina

Se determinó la degradación térmica de los cordones (C40, C80 y C120) y de las películas obtenidas luego del prensado. En el caso de los cordones (Figura 3.18A), todos los termogramas revelaron tres procesos de degradación, típico de materiales de almidón plastificadas con glicerol (Gutiérrez, Morales y col. 2015). La primera zona, entre 100 °C y 150 °C, corresponde a la evaporación de agua. La segunda etapa, que ocurre entre 180 °C y 280 °C, está relacionada con la descomposición de la fase rica en glicerol. La última y principal degradación, entre 280 °C y 350 °C, es atribuida a la degradación del almidón (García, Ribba y col. 2009, Rodríguez-Castellanos, Martínez-Bustos y col. 2015). El cordón obtenido a 40 rpm presentó dos procesos de pérdida de masa bien marcados en la región correspondiente a la degradación del glicerol,

uno alrededor de 180 °C y otro alrededor de 220 °C. Como se mostró en las imágenes de SEM (Figura 3.13a), C40 presenta una alta cantidad de granos de almidón sin gelatinizar en una la matriz plastificada. Considerando que en la zona plastificada es donde se concentra todo el glicerol, es más factible que en este material haya un mayor número de moléculas de glicerol disponibles para ser evaporadas, por ende, es esperable una mayor pérdida de masa en esta etapa. Por otro lado, la dispersión inhomogénea de glicerol en el cordón fabricado a 40 rpm condujo a la existencia de más de un proceso de degradación en este rango de temperatura. Este último comportamiento no fue observado en C80 debido a su homogénea distribución del glicerol, ni en C120 probablemente por la menor densidad de granos sin gelatinizar presentes comparado con C40, como fue mostrado en las micrografías SEM (Figuras 3.13b y 3.13c). Por último, la velocidad de tornillo no afectó la temperatura de degradación del almidón de los cordones (280-350 °C) debido a que los materiales extrudidos fueron todos desarrollados con la misma cantidad y el mismo almidón de partida.

Las curvas TGA de las películas se exponen en la Figura 3.18. El comportamiento de la película TPS40 resultó similar al del cordón C40. Mientras que TPS80 y TPS120 mostraron un comportamiento similar entre sí en la zona correspondiente a la degradación del glicerol, TPS40 presentó una separación de fase entre el glicerol y el almidón, indicando que en estos sistemas el glicerol está más disponible y se degrada más fácilmente. Finalmente, la velocidad de proceso no afecta la temperatura de degradación de los materiales, resultando estables térmicamente hasta temperaturas alrededor de 280 °C.

Considerando los resultados obtenidos a partir de los ensayos SEM (sección 3.3.1.1), se puede inferir que el proceso de gelatinización ocurre de manera diferente para cada película desarrollada y que es afectado tanto por el proceso de extrusión como por el de termo-compresión, por ende, es esperable que también ocurran de manera diferente las transiciones endotérmicas asociadas a las películas. A fin de analizar estas transiciones, se llevaron a cabo ensayos DTA para cada una de las películas en estudio.

Las curvas DTA de las diferentes películas se muestran en la Figura 3.19. En todos los casos se observan tres picos endotérmicos. El primero, en un rango de temperatura de 50-140 °C, se asocia a la completa gelatinización del almidón que se produce cuando las películas son calentadas, mientras que los otros dos picos, se asocian a la degradación térmica del almidón. La degradación del almidón, como se explicó previamente, ocurre en dos pasos consecutivos;

primero sucede la descomposición de la amilosa ($T \sim 295 \text{ }^\circ\text{C}$) y luego, la de la amilopectina ($T \sim 325 \text{ }^\circ\text{C}$).

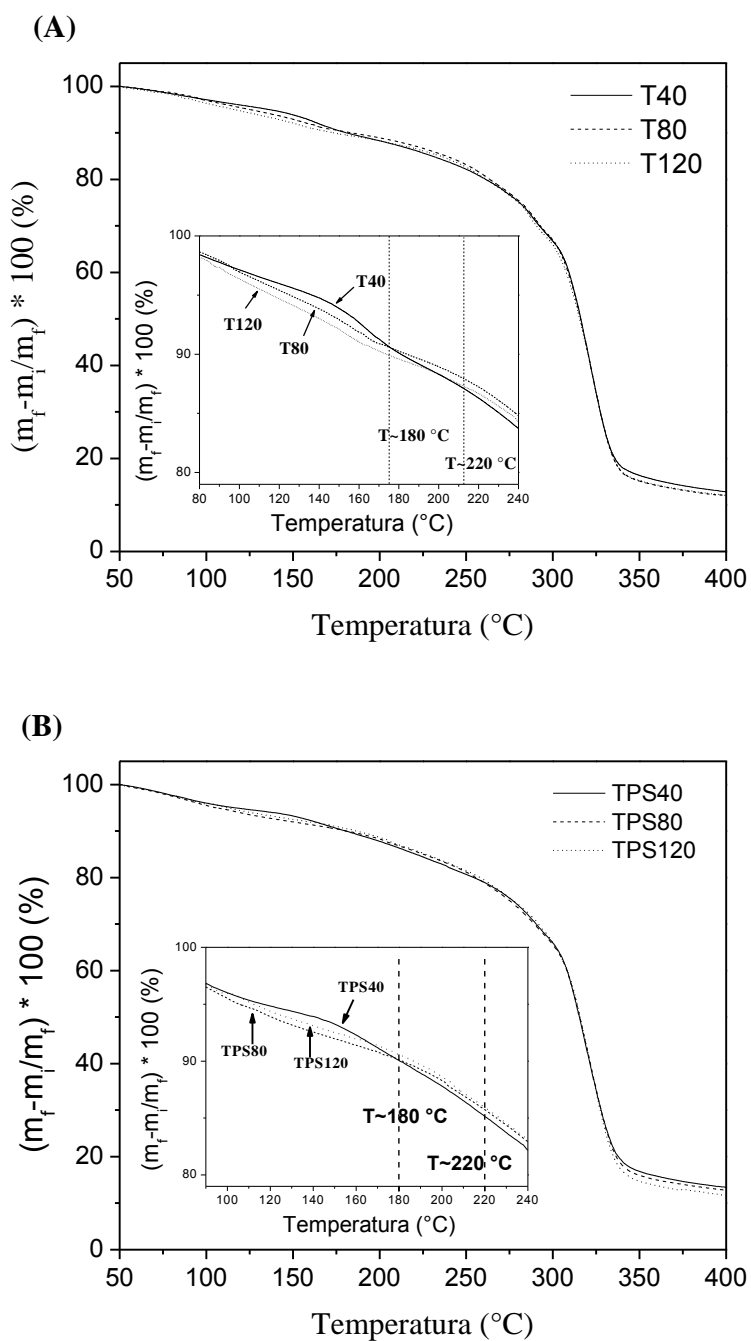


Figura 3.18. Analisis termogravimetrico de: (A) los cordones obtenidos luego de la extrusión y (B) las películas obtenidas luego del peletizado y prensado.

Las películas TPS40 y TPS120 mostraron un pico de gelatinización a la misma temperatura (103 °C), mientras que TPS80 lo exhibió a menores temperaturas (95 °C) y resultó de menor intensidad. Como se explicó anteriormente, la película procesada a 80 rpm resultó un material termoplástico con una distribución homogénea de glicerol, por lo tanto es esperable que sea necesario una menor temperatura para completar el proceso de gelatinización de este material (Li, Liu y col. 2011). La presencia de granos de almidón en TPS40 condujo a dos picos bien marcados relacionados con la degradación de la amilosa y la amilopectina, contrariamente con TPS80 y TPS120, que mostraron picos suaves debido a la ausencia de granos.

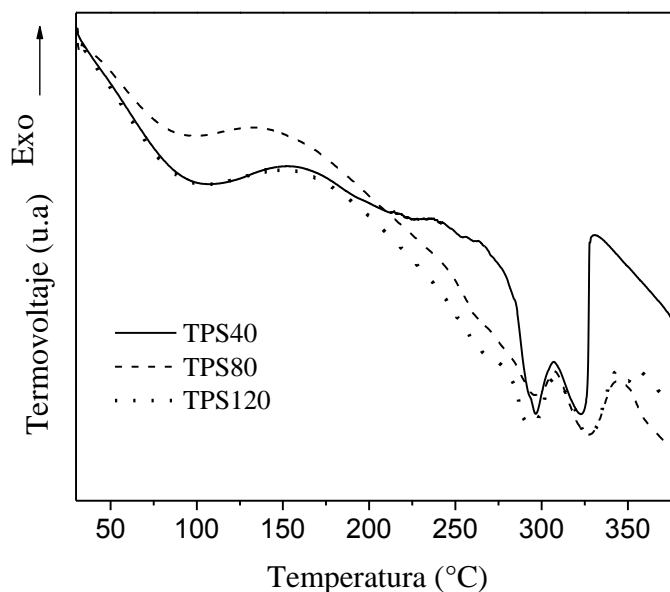


Figura 3.19. Curvas de análisis térmico diferencial para las películas TPS40, TPS80 y TPS120.

Con la finalidad de analizar la cristalinidad de las películas, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X para TPS40, TPS80 y TPS120 (Figura. 3.20). Como puede observarse, TPS40 exhibió dos picos en $2\theta = 12,9^\circ$ y $19,6^\circ$. Como se explicó en la Introducción (sección 1.2.4.3), la estructura cristalina del grano de almidón es destruida durante el proceso de extrusión; sin embargo, en presencia de plastificantes o lípidos, la amilosa muestra una capacidad única para formar complejos con estas pequeñas moléculas, identificados como cristales del tipo V_H , V_A y E_H . El tipo de estas estructuras depende de los parámetros de extrusión y de la composición

del almidón (Van Soest, Hulleman y col. 1996). Según Van Soest y col. (Van Soest, Hulleman y col. 1996), para temperaturas de proceso por debajo de 180 °C la estructura tipo V_H es favorecida. Los dos picos que aparecen en el patrón de TPS40 corresponden a cristales del tipo V_H (Morales, Candal y col. 2015) y ocurren debido a la formación del complejo entre el glicerol y la amilosa. El patrón de difracción de rayos x de TPS40 fue esperable considerando que la alta densidad de granos rotos presentes en este material provocó que una mayor cantidad de glicerol se encuentre disponible para que sea empaquetado con la amilosa.

Como se mostró en las micrografías SEM de las películas TPS80 y TPS120 (Figura 3.14b y Figura 3.14c), los granos de almidón fueron completamente gelatinizados. El patrón de difracción de TPS120 resultó amorfo, mientras que TPS80 presentó dos picos en $2\theta \sim 17,3^\circ$ y $\sim 19,3^\circ$ que corresponden a la retrogradación del almidón (Lara and Salcedo 2016). La retrogradación del almidón ocurre durante el almacenamiento y la velocidad de la misma depende fuertemente de las condiciones de almacenamiento. Para interpretar correctamente estos resultados, debe recordarse que los cordones fueron almacenados durante 4 semanas, mientras que las películas fueron medidas 72 hs después de prensadas y estabilizadas a 56 % RH. En los cordones con granos rotos (C120) la cantidad de amilosa que podría retrogradar es menor respecto de C80. Considerando que la retrogradación de la amilopectina es lenta y ocurre varias semanas después de fabricado el material (Lara and Salcedo 2016), es esperable que el patrón de DRX de las películas (TPS120) sea el más amorfo de todas las estudiadas.

Se puede concluir que, de acuerdo al proceso de fabricación y estabilización de los materiales, la retrogradación ocurrió durante el almacenamiento de los cordones (estabilizados por 4 semanas) y no en las películas, ya que el ensayo se realizó 72 hs luego de la fabricación de las mismas. Entonces, debido a la presencia de granos no gelatinizados en los cordones procesados a 120 rpm, la retrogradación luego de 4 semanas de estabilización, resultó menor que en los cordones procesados 80 rpm. Por lo tanto, TPS120 mostró un patrón prácticamente amorfo respecto de TPS80.

Por último, con el fin de estudiar la estabilidad de las películas en agua, se realizaron ensayos de solubilidad (Tabla 3.4). Se observó que los valores de solubilidad de TPS40 y TPS80 no presentaron diferencias significativas entre sí, mientras que TPS120 obtuvo un valor menor de este parámetro. Como se explica en la sección experimental (sección 2.3.12), la masa de cada sistema utilizada para este ensayo fue la misma, y esta masa está formada por zonas amorfas

y zonas cristalinas, como fue visto en los resultados correspondientes a DRX. Como es conocido, la estructura cristalina de un material es mucho más difícil de solubilizar en agua. Por otro lado, la solubilidad de las películas de almidón-glicerol es fuertemente dependiente de la concentración de glicerol; cuando el contenido de glicerol aumenta, también lo hace la solubilidad de las películas (Hu, Chen y col. 2009). La similitud en la solubilidad de los sistemas TPS 40 y TPS80 está relacionada con dos factores. Por un lado, la menor cantidad de masa

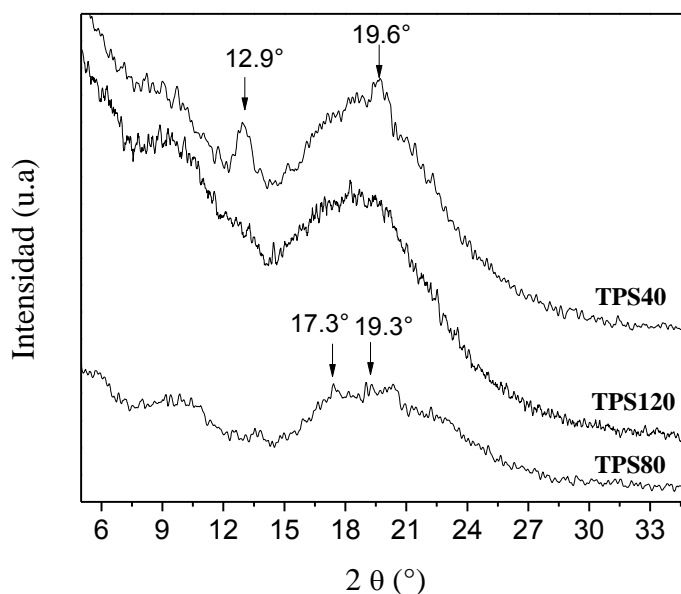


Figura 3.20. Patrones DRX para las películas desarrolladas.

amorfa de TPS40 comparada con TPS80 tendería a disminuir la solubilidad, pero, por otro lado, en las zonas amorfas la concentración de glicerol es mayor, siendo posible solubilizar mayor cantidad de masa. TPS80 tiene mayor proporción de masa amorfa que TPS40, sin embargo, menos cantidad de esta fracción de masa fue solubilizada debido a la baja concentración de glicerol presente en esta porción. Más allá de que comparando los patrones DRX, la similitud en la solubilidad de TPS80 y TPS120 fue esperable.

Las fuertes interacciones almidón-almidón de las películas preparadas a 120 rpm hacen que el material sea más difícil de disolver en agua debido a que este tipo de interacciones son más difíciles de romper que las interacciones almidón-glicerol.

Finalmente, se puede concluir que el efecto de la velocidad de tornillo en el proceso de extrusión fue determinante en la estructura y en las propiedades de películas de almidón nativo con un 20 % p/p de glicerol y un 20 % p/p de agua. Las películas procesadas a 80 rpm y 120 rpm resultaron materiales homogéneos, con propiedades prometedoras para su posible uso, mientras que la película procesada a 40 rpm pierde potencialidad debido a su alta permeabilidad al vapor de agua y su estructura no homogénea (con presencia de granos sin gelatinizar).

Los resultados obtenidos en esta sección fueron publicados en una revista internacional con referato y en dos congresos, uno nacional y otro internacional.

3.3.2 Influencia del tipo y contenido de plastificante durante la extrusión

En la sección 1.2.4.3-a del capítulo 1 se describe la relevancia del tipo y contenido de plastificante durante el proceso de extrusión. Se menciona que los plastificantes más comúnmente utilizados en el desarrollo de películas de almidón suelen ser el glicerol y el agua. Sin embargo, la diferencia en el punto de ebullición entre ambos (100 °C para el agua y 290 °C para el glicerol (Teixeira, Pasquini y col. 2009)) hace que el efecto plastificante de cada uno sea diferente cuando los materiales son procesados a altas temperaturas mediante extrusión. A partir de los resultados de la sección anterior, se evaluó la influencia de la concentración de plastificante (agua/glicerol) en películas de almidón/glicerol/agua procesadas a 80 rpm en sus propiedades mecánicas.

Los ensayos de tensión uniaxial fueron realizados en todos los casos a una velocidad de deformación de 0,0004 1/s. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.5. El mayor valor de módulo de Young resultó para la película fabricada con 15 % de glicerol, mientras que el menor valor fue obtenido cuando se trabajó con 30 % de glicerol.

Tabla 3.5. Valores obtenidos del módulo de Young a distintos porcentajes de glicerol.

Concentración de almidón (%)	Concentración de agua (%)	Concentración de glicerol (%)	E (MPa)
70	15	15	47 ± 5
60	20	20	9 ± 1
60	10	30	6 ± 1

3.3.3 Influencia del uso de almidones comercial químicamente modificado

En la sección anterior se demostró que es posible obtener películas biodegradables de almidón mediante la técnica de extrusión seguida de termo-compresión. Sin embargo, estos materiales continúan sin poder competir frente a los polímeros sintéticos utilizados en la industria, debido a sus pobres propiedades fisicoquímicas en comparación con las de los plásticos convencionales. Con la finalidad de mejorar las propiedades de las películas de almidón de mandioca y brindarle potencialidad para su posible aplicación en el mercado, se desarrollaron materiales a partir de almidones comerciales modificados químicamente, mediante extrusión y calandrado. En particular, se empleó almidón de mandioca hidrolizado y almidón de mandioca carboximetilado que son las dos variedades comercialmente disponibles con un costo levemente mayor que el nativo. Las ventajas del uso de estos dos almidones modificados se describen en las secciones 1.1.3 y 1.5.3 del capítulo 1.

De modo de hacer más sencilla la lectura y poder observar claramente la influencia del uso de los almidones modificados, se agregaron los resultados de los materiales obtenidos a partir del almidón nativo.

3.3.3.1 Morfología de los granos de los almidones modificados

En la Figura 3.21 se muestran las micrográficas SEM de los granos de los diferentes almidones comerciales modificados químicamente: hidrolizado y carboximetilado.

Los granos de almidón hidrolizado revelaron una forma globular truncada y un menor tamaño respecto al almidón nativo (Figura 3.21.b). El proceso de hidrólisis provoca una alteración en la superficie de los granos, deteriorando su parte externa (Ferrini, Rocha y col. 2008). Esta degradación condujo a un tamaño de grano entre 6-12 μm .

Los granos de almidón carboximetilado mostraron dos diferentes formas y tamaños (Figura 3.21.c). Algunos presentaron una forma poligonal con partículas de tamaños entre 6 y 10 μm , mientras que otros resultaron globulares y truncados, con un tamaño promedio levemente menor que el grano de almidón nativo (entre 12 y 16 μm).

Nótese que en ambos almidones modificados los tamaños de grano son mucho menores a los del almidón nativo

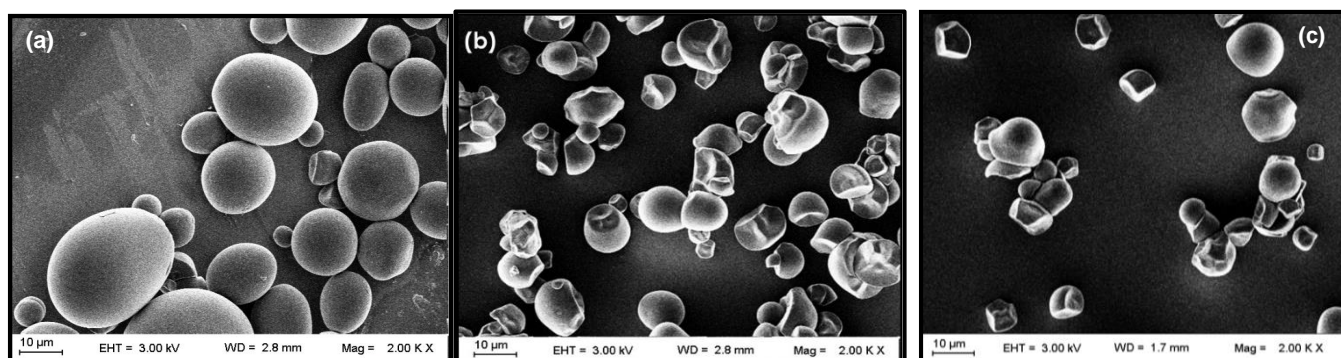


Figura 3.21. Micrografías SEM. (a) almidón nativo, (b) almidón hidrolizado y (c) almidón carboximetilado. Magnificación 2.00 KX.

3.3.3.2 Peso molecular de los almidones modificados

La Tabla 3.6 muestra el peso molecular promedio en peso (M_w) de los tres almidones utilizados. A partir de los valores de M_w obtenidos para el almidón carboximetilado, se puede observar que el proceso de carboximetilación no reduce significativamente el peso molecular de la amilosa, ni de la amilopectina. Ayoub y col. (Ayoub and Bliard 2003) mostraron que el proceso de carboximetización con un grado de sustitución similar al utilizado en este trabajo, no conduce a una reducción del peso molecular con respecto al almidón nativo.

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

En lo que respecta al proceso de hidrólisis ácida, pudo observarse una reducción en el peso molecular de las muestras. El tratamiento de hidrólisis afectó a las dos componentes del almidón, la fracción de amilosa redujo su valor de M_w en ~ 57 % y la fracción de amilopectina, lo redujo en ~ 14 %.

Como se explicó en el capítulo 1 (sección 1.1.3.2), la hidrólisis ácida afecta las regiones amorfas del almidón, comenzando con la rotura de los enlaces alfa-1,4 en las cadenas de amilosa. Luego se rompen los enlaces alfa-1,6 de la amilopectina, de manera que es esperable la reducción del peso molecular de ambos componentes del almidón, conduciendo a un aumento en la cantidad de extremos de cadena.

Tabla 3.6. Peso molecular (M_w) de la amilosa (AM) amilopectina (AP) de los diferentes almidones.

Almidones comerciales	AP M_w (x 10⁸, g/mol)	AM M_w (x 10⁵, g/mol)
Nativo	0,96 ^a	1,4 ^a
Carboximetilado	0,96 ^a	1,4 ^a
Hidrolizado	0,82	0,6

Igualas letras en las mismas columnas indican que no existen diferencias significativas ($p > 0,5$).

El contenido de glicerol en las muestras a procesar con este tipo de almidones se eligió considerando los resultados de la influencia de la concentración de plastificante en las propiedades mecánicas, en las que se observó que el material con 15 % de glicerol resultó ser el con mayor módulo de Young. La velocidad de proceso se determinó considerando los resultados del efecto de la velocidad de proceso en las propiedades finales de los films. En este estudio se demostró que emplear 120 rpm condujo a películas termoplásticas con el plastificante homogéneamente distribuido, sin la presencia de granos sin procesar y con los

mayores valores del módulo de Young. Por lo tanto, se optó por desarrollar cuatro sistemas correspondientes a películas de: almidón nativo (TPS), almidón hidrolizado (HS), almidón carboximetilado (CMS) y una de mezcla (50/50) de almidón hidrolizado y almidón carboximetilado (HS/CMS), utilizando la relación almidón/glicerol/agua de 70/15/15 y una velocidad de proceso de 120 rpm. El detalle de la preparación de las mezclas previas a extrudir y del proceso de extrusión seguido de calandrado se describe en la sección 2.2.2 dentro del capítulo 2.

3.3.3 Efecto de la modificación química en la morfología de las películas

Las imágenes SEM de las superficies de fractura criogénica de las películas fabricadas se muestra en la Figura 3.22. Las películas de almidón nativo (TPS) exhibieron una superficie suave sin agujeros, pero con un número significativo de granos rotos de tamaños entre 0,2-1 μm (Figura 3.22a). La presencia de granos rotos luego del proceso de extrusión y calandrado se debe a que la gelatinización del almidón no terminó de completarse en estas películas para el contenido de glicerol y velocidad de proceso empleados en este caso. En la sección anterior se demostró que procesar el almidón a 120 rpm conduce a la obtención de cordones con presencia de granos sin gelatinizar, pero luego del prensado estos granos se fundían, obteniéndose finalmente una película (TPS120) con una superficie suave y sin grano. La presencia de granos rotos en este caso se debe a la diferencia en la cantidad de plastificante (glicerol) utilizado y a la metodología de formación de los films empleada. Utilizando un 15 % de glicerol, el mismo puede actuar como antiplastificante (Felix Manoel, Claro y col. 2017), lo que produce que algunos granos de almidón no completen la gelatinización y queden distribuidos sobre la matriz plastificada. Cabe recordar que la presencia de estos granos conduce a un aumento en el módulo de Young (Tabla 3.4).

está homogéneamente distribuido y otras zonas que sugieren separación en fase.

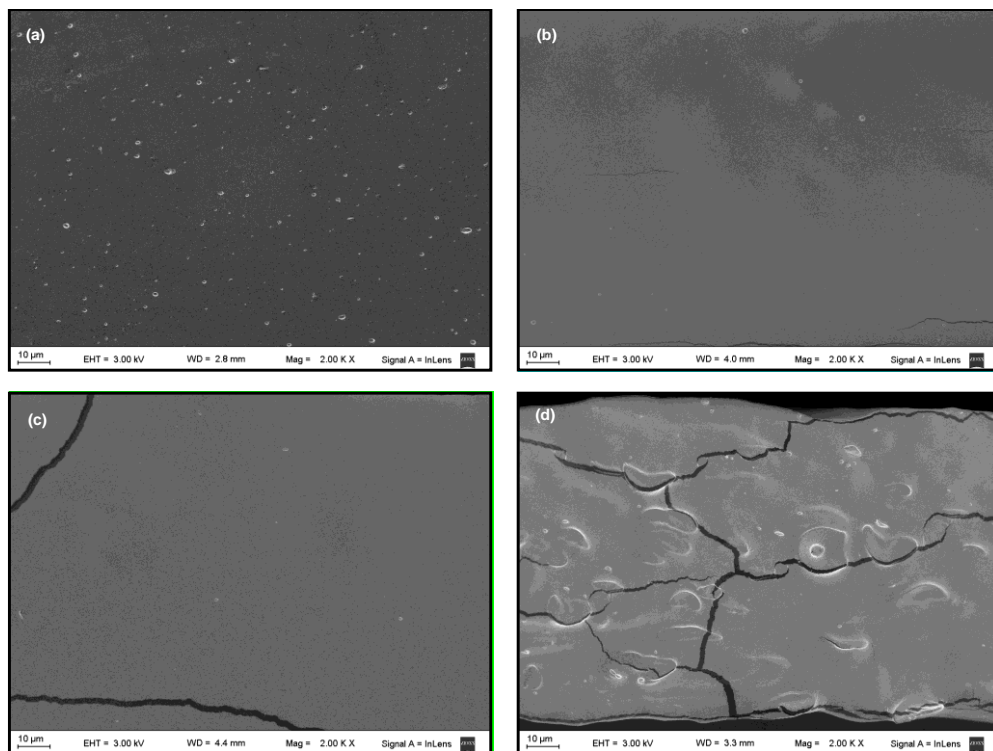


Figura 3.22. Micrografías SEM de superficie de fractura criogénica de (a) TPS, (b) HS, (c) CMS y (d) HS/CMS.

En el caso de las películas con ambos almidones modificados (HS y CMS) se observaron superficies suaves sin agujeros y con pocos granos de almidón (Figura 3.22 b-c), sugiriendo que las modificaciones químicas contribuyen a la gelatinización del almidón en el proceso de extrusión. Este resultado indica que se necesita una menor energía mecánica específica y una menor energía térmica para gelatinizar el almidón. Este hecho es de una gran relevancia cuando se evalúan los costos de manufactura de la producción de películas de almidón para una posible implementación en la industria de los plásticos.

La combinación de los almidones modificados dio como resultado una mezcla inhomogénea (Figura 3.22d). Si hubiese existido miscibilidad entre ambos almidones, la morfología de HS/CMS debería haber sido similar a las observadas para HS y CMS. Contrariamente, la mezcla mostró tener zonas de aproximadamente 10 μm donde el almidón

3.3.3.4 Efecto de la modificación química en la respuesta espectroscópica, cristalina, y de susceptibilidad al agua (solubilidad y contenido de humedad).

A fin de estudiar la influencia en la modificación de los almidones en la estructura química de las películas se efectuaron ensayos de espectroscopía FTIR. Todos espectros FTIR normalizados de los materiales mostraron las bandas típicas correspondientes a películas de almidón de mandioca: banda a 3600-3000 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del grupo OH perteneciente al almidón, glicerol y agua, una doble banda a 3000-2900 cm^{-1} , debido al estiramiento CH, a 1150-1100 cm^{-1} (estiramiento del grupo C-O, C-C y C-O-H), una doble banda a 1100-990 cm^{-1} , correspondiente a la flexión de C-O-H, y finalmente las vibraciones de los anillos glucosídicos en 930 cm^{-1} , 860 cm^{-1} y 760 cm^{-1} (Warren, Gidley y col. 2016).

Las películas CMS y HS/CMS exhibieron una banda a 1730 cm^{-1} , perteneciente al estiramiento de los grupos carboxilos (C=O). Esta banda resultó de baja intensidad, lo que indica un bajo grado de sustitución (Tatongjai and Lumdubwong 2010), concordando con la información proporcionada por el proveedor. Además, las películas basadas en CMS mostraron una menor y más angosta intensidad de la banda en la región correspondiente a la vibración OH y una vibración diferente en el estiramiento C-H. Comparando con TPS, este comportamiento indicaría un empaquetamiento molecular diferente de las moléculas en la película CMS.

La relación entre las intensidades entre las bandas a 995 cm^{-1} y a 1015 cm^{-1} resultó levemente mayor en HS (Figura 3.23B), indicando en esta película un carácter más amorfo con respecto a las otras. Según lo reportado en trabajos previos, este comportamiento es asociado al proceso de hidrólisis, en el cual los enlaces glucosídicos α -D-(1,4) son los enlaces más susceptibles a romperse (García, Ribba y col. 2009, Warren, Gidley y col. 2016). En este sentido, la fragmentación es principalmente debido a la rotura en las regiones amorfas, en vez de en las cristalinas (Lamanna, Morales y col. 2013), conduciendo a un mayor número de extremos de cadena y a una disminución en el peso molecular, como lo indica la Tabla 3.6. Como consecuencia, se espera una estructura más abierta en las películas hidrolizadas.

A partir de los resultados de FTIR, es importante notar que la hidrólisis produjo la rotura de las cadenas de almidón, como se muestra en la disminución del peso molecular de la amilosa y la amilopectina, pero no generó un número apreciable de grupos OH libres.

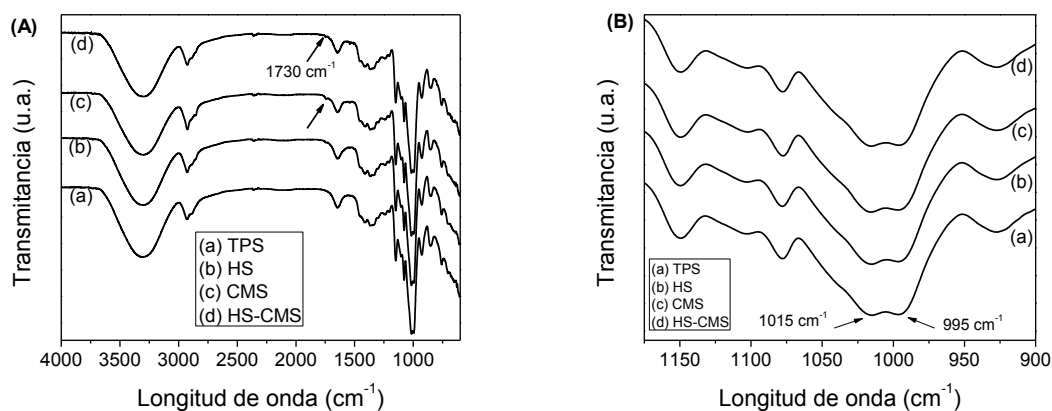


Figura 3.23. (A) Espectro FTIR de las películas extrudidas y (B) ampliación del espectro en la zona alrededor de 1000 cm⁻¹.

Con la finalidad de analizar la estructura cristalina de las películas, se realizaron ensayos de difracción de rayos X (Figura 3.24). La película de almidón nativo exhibió una estructura semicristalina como consecuencia de dos efectos: por un lado, debido a que en este sistema no se completó el proceso de gelatinización (como se observó en las imágenes SEM) y, por el otro, debido a la retrogradación del almidón producida en el almacenamiento de la película durante 4 semanas luego del calandrado (Morales, Candal y col. 2015, Hornung, Ávila y col. 2018). La película TPS mostró una estructura tipo C-V_H con picos en $2\theta \sim 15^\circ$, 23° y un doblete en $17,3^\circ$ y $18,3^\circ$, correspondiente al tipo C, y picos en $2\theta \sim 13^\circ$, $19,8^\circ$ y $20,2^\circ$, correspondientes al tipo V_H (Huang, Lu y col. 2007, Chen, Huang y col. 2011, Bahrani, Loisel y col. 2017). La estructura tipo C es consecuencia de la presencia de los granos de almidón no gelatinizados, mientras que la estructura V_H es producto de la intercalación del glicerol dentro de la estructura helicoidal del almidón (Buléon, Colonna y col. 1998).

Las películas basadas en CMS también presentaron una estructura semicristalina pero con una reducción en la estructura tipo C y un aumento en la estructura tipo V_H, comparado con TPS. Esta diferencia en el patrón de difracción es consecuencia de la estructura resultante debido a que el CMS no presentó granos rotos en su morfología, como se pudo observar en la Figura 3.22c. Previamente, ya se había reportado en la literatura un menor grado de cristalinidad en películas basadas en almidones carboximetilados, desarrolladas por la técnica de casting respecto a las desarrolladas a partir de almidón nativo (Spychaj, Wilpiszewska y col. 2013).

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

Las películas HS fueron las que presentaron el menor grado de cristalinidad de todos los materiales estudiados, coincidiendo con lo ya reportado anteriormente. Wang y col. (Wang, Truong y col. 2003) reportaron resultados similares cuando comparan la respuesta de una muestra de almidón hidrolizado respecto del material sin hidrolizar. Como se discutió previamente en el análisis de resultados de FTIR, la hidrólisis ácida provoca un gran número de extremos de cadena, formando una estructura más abierta con un empaque irregular y resultando en un material amorfo.

Por lo tanto, la disminución de la cristalinidad en las películas HS respecto a las otras estudiadas, podría asociarse a la presencia de un mayor número de interacciones entre el almidón y el glicerol o agua debido a la estructura abierta de esta película (Laohakunjit and Noomhorm 2004).

Finalmente, el patrón de difracción correspondiente a la película preparada a partir de la mezcla de ambos almidones modificados (HS/CMS) parece ser la suma de los patrones DRX de HS y CMS, sugiriendo una separación en fase, concordando con lo discutido previamente en el análisis morfológico (sección 3.3.3.3).

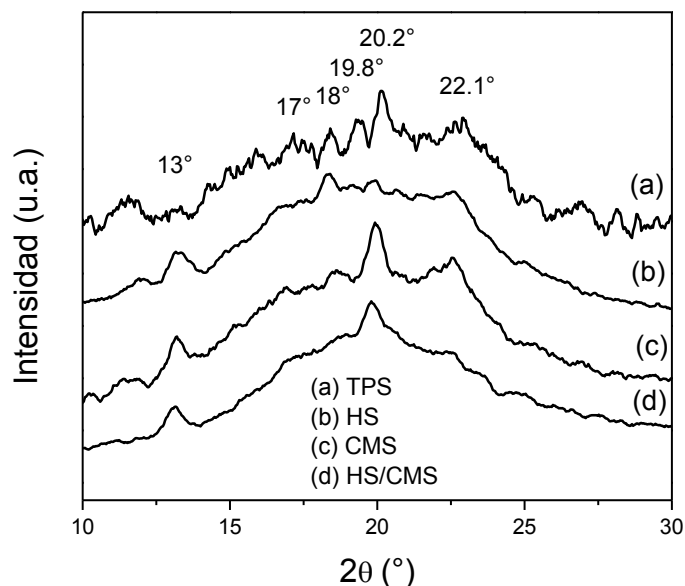


Figura 3.24. Patrones de difracción de rayos x de las películas estudiadas.

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

Con el fin de estudiar la susceptibilidad al agua de las diferentes películas se realizaron ensayos de solubilidad en agua (S) y contenido de humedad (CH) de las películas. En la tabla 3.7 se muestran los resultados obtenidos. Los valores de S y CH obtenidos para TPS acuerdan con los reportados en la literatura (Ghanbarzadeh, Almasi y col. 2010). Comparando con TPS, CMS y HS/CMS no mostraron diferencias significativas en ambos parámetros, mientras que en el caso de HS se obtuvo un aumento tanto en S como en CH. Este comportamiento fue reportado en otros trabajos, indicando que la solubilidad en agua del almidón aumenta con grandes concentraciones de ácido y largos tiempos de hidrólisis (Wang, Truong y col. 2003, Luchese, Frick y col. 2015, Wang and Copeland 2015). El aumento en CH en las películas desarrolladas a partir de almidón hidrolizado no se asocia con el aumento de grupos OH. Como se observó en los resultados de FTIR, en la película HS no hay cambios significativos en los picos relacionados a estos grupos, sin embargo, se obtuvo una importante disminución en el peso molecular, mostrando que el proceso de hidrólisis rompe las cadenas del almidón, generando un gran número de extremos de cadenas, lo que produce un empaquetamiento más abierto, facilitando la absorción de agua, del mismo modo que se había observado en el caso de las películas reticuladas con ácido cítrico.

Tabla 3.7. Valores obtenidos de contenido de humedad (CH) y de solubilidad (S) para las películas TPS, HS, CMS y HS/CMS.

Sistema	CH (%) [± 1]	S (%)
TPS	16 ^a	19 \pm 2 ^b
HS	19	33 \pm 2
CMS	15 ^a	17 \pm 1 ^b
HS/CMS	15 ^a	19 \pm 2 ^b

Iguals letras en las mismas columnas indican que no existen diferencias significativas ($p > 0,5$).

3.3.3.5 Efecto de la modificación química en las propiedades térmicas de las películas.

Con la finalidad de analizar la estabilidad térmica de los materiales, se realizó un análisis termogravimétrico y un análisis térmico diferencial de todas las películas estudiadas (Figura 3.25). Como se explicó y se mostró anteriormente, las películas de almidón con glicerol presentan tres procesos típicos de degradación (Figura 3.25A). El primero, asociado a la evaporación del agua entre 100 °C y 150 °C, el segundo, que corresponde a la degradación de la fase rica en glicerol (entre 150 °C y 280 °C) y, por último, el proceso de degradación más importante en la película, que corresponde a la degradación térmica del almidón y ocurre aproximadamente entre 280 °C y 350 °C (Guz, Fama y col. 2017, Basiak, Lenart y col. 2018). Las curvas de los materiales TPS y HS se superponen hasta una temperatura de 250 °C y exhiben una pérdida de masa ligeramente mayor que los sistemas CMS y HS/CMS a dicha temperatura. La menor pérdida de masa en la degradación de la fase rica en glicerol de las películas CMS y HS/CMS sugiere una mayor interacción entre el glicerol y el almidón. Según los resultados obtenidos en FTIR, este comportamiento podría ser debido a la conformación de una estructura compleja (en ambos casos) que inhibe la evaporación del glicerol, posiblemente debido a una fuerte interacción de las cadenas de almidón con el plastificante o la generación de un empaquetamiento diferente entre las cadenas de almidón, lo que dificulta la evaporación del glicerol. En el caso de la película HS, la pérdida de masa entre 250-300 °C puede ser atribuida a dos efectos combinados: la evaporación del glicerol, que está interactuando más fuertemente con el almidón, o a una temprana degradación del almidón. Ambos efectos son debidos a la alta miscibilidad entre el almidón hidrolizado y el glicerol y, por lo tanto, a una mayor interacción entre ellos. El proceso de hidrólisis condujo a una estructura más abierta en HS y a un mayor desorden en el empaquetamiento molecular, debido a la mayor presencia de extremos de cadenas, contribuyendo posiblemente a la penetración de las moléculas de plastificante, lo que hace necesario una temperatura mayor para la degradación del glicerol.

La degradación de la fase rica en almidón fue similar para los cuatro sistemas estudiados y ocurre en el mismo rango de temperaturas que el reportado en la literatura para películas de almidón con glicerol (García, Ribba y col. 2009, Basiak, Lenart y col. 2017), resultando todas las películas térmicamente estables hasta temperaturas por debajo de 280 °C.

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

La Figura 3.25B muestra las curvas resultantes del análisis diferencial térmico (DTA). Como se explicó en la sección anterior, las películas de almidón con glicerol presentan tres procesos endotérmicos. El primero, ubicado entre 50 °C y 150 °C, asociado a la completa gelatinización

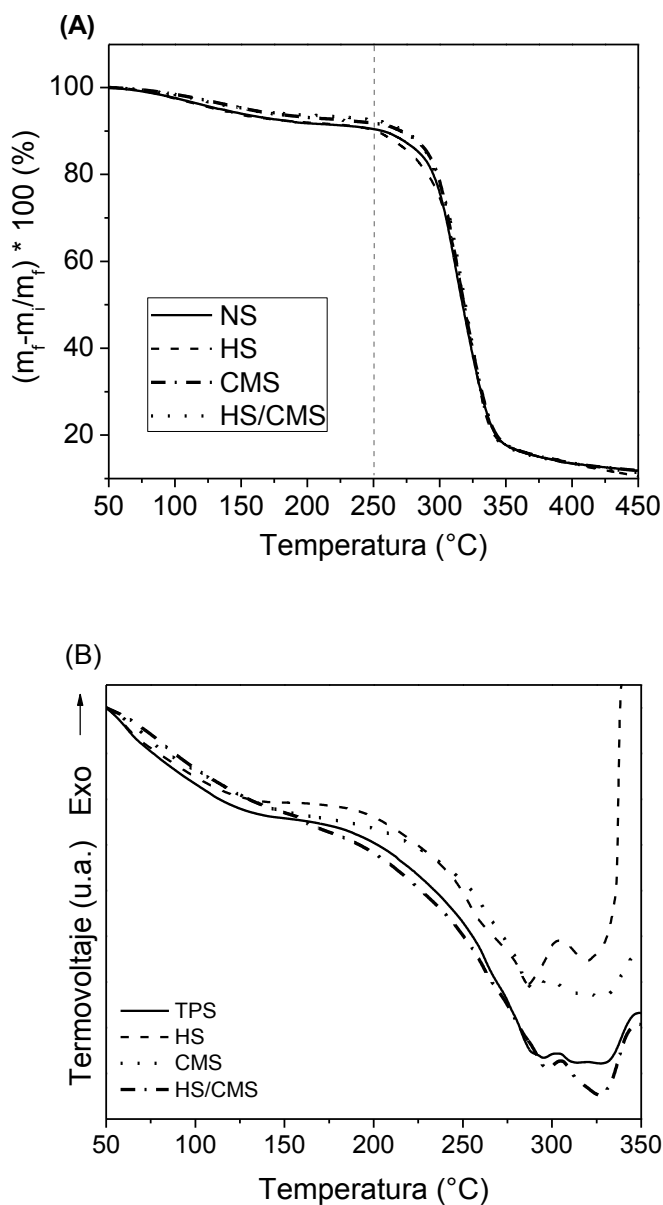


Figura 3.25. (A) Análisis termogravimétrico y (B) análisis térmico diferencial de las películas de almidón nativo y de almidones modificados.

del almidón en las películas y posible pérdida de agua. Los dos siguientes picos corresponden a la descomposición térmica de la amilosa y la amilopectina y están ubicados alrededor de

295 °C y 320 °C respectivamente. Las muestras de CMS y TPS presentaron curvas similares, indicando que la modificación realizada al almidón carboximetilado no perturbó el comportamiento térmico de las películas.

La curva correspondiente a la película de almidón hidrolizado exhibió un suave hombro alrededor de los 260 °C, correspondiente con la evaporación del glicerol libre, también observado en el TGA. Además, se observó una disminución (alrededor de 10 °C) en la temperatura correspondiente a la degradación de la amilosa. Este comportamiento está asociado al proceso de hidrólisis ácida, en el cual los enlaces glucosídicos α -D-(1,4) son los más susceptibles a romperse (Lamanna, Morales y col. 2013), por ende, se produce un fuerte cambio en el peso molecular de la fracción de amilosa.

La mezcla HS/CMS mostró un comportamiento irregular posiblemente como consecuencia de la degradación de cada polímero combinada con un efecto de interfase desconocido.

3.3.3.6 Efecto de la modificación química en propiedades mecánicas y de transporte de las películas

Se estudió la permeabilidad al vapor de agua (WVP) a través del ensayo detallado en la sección 2.3.6 del capítulo 2.

La película HS presentó un aumento significativo en el valor de WVP respecto de TPS (Tabla 3.8). Este resultado se corresponde con lo discutido en la sección anterior, donde se observó un aumento en el contenido de humedad y en la solubilidad en agua de HS. La estructura más abierta de HS conduce también a un aumento en WVP. En el caso de CMS, se observó una disminución significativa en WVP respecto de TPS y HS. Teniendo en cuenta que las solubilidades en agua de CMS y TPS resultaron similares, la diferencia podría ser consecuencia del diferente empaquetamiento de las moléculas de almidón debido a los grupos carboxilos. WVP de la película desarrollada utilizando la combinación de los almidones modificados no mostró diferencias significativas con CMS, sin embargo, se observó una tendencia a un aumento en dicho valor. Teniendo en cuenta los resultados de contenido de humedad y solubilidad en agua de HS/CMS, este material no satisface la ley de mezclas. Considerando su morfología, a partir de las imágenes SEM, se puede sugerir que HS/CMS presenta una estructura con una

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

matriz continua de CMS con inclusiones de HS. De esta manera, se espera que la trayectoria de la permeación al vapor de agua sea a través de la fase continua de CMS, mientras que las zonas formadas por HS aceleren la difusión, conduciendo a un valor de WVP ligeramente más alto que en CMS. Contemplando este comportamiento y los resultados del estudio de la morfología, en la Figura 3.26 se propone un posible esquema de la estructura del material CMS/HS.

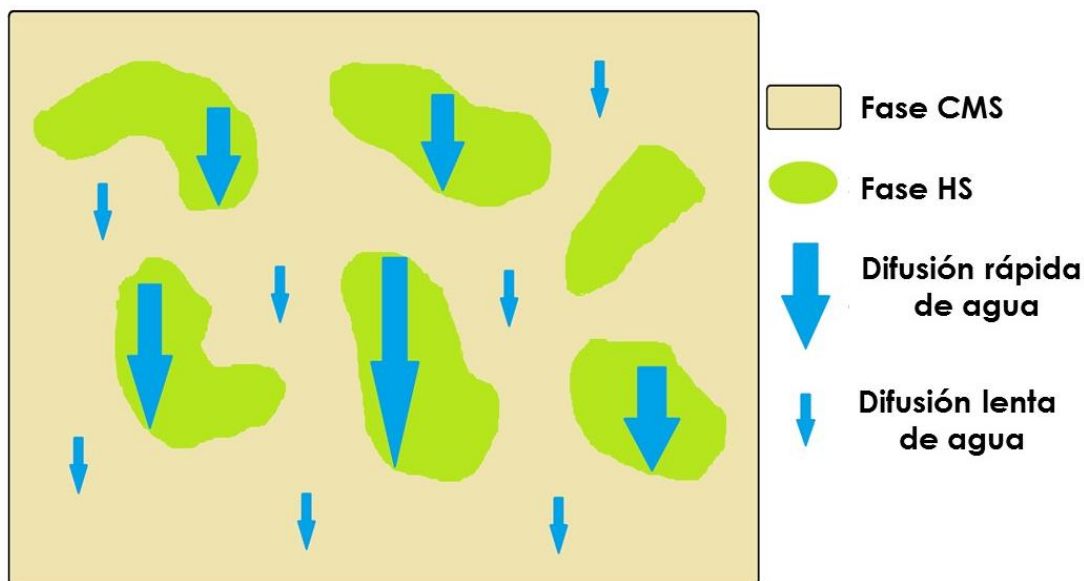


Figura 3.26. Esquema de una posible estructura de HS/CMS.

La respuesta mecánica de las películas se estudió a través de ensayos mecánicos dinámicos y de tensión uniaxial. En la Figura 3.27 se expone la evolución de la tangente de pérdida ($\tan \delta$) como función de la temperatura para los diferentes sistemas analizados. Todas las películas exhibieron dos procesos de relajación como consecuencia de la miscibilidad parcial del sistema almidón-glicerol, como también fue observado en las otras películas de almidón desarrolladas en esta Tesis. La primera transición, entre $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde a la relajación de la fase rica en glicerol (temperatura de transición vítrea, T_{g1}), mientras que la segunda, aproximadamente entre $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, se asocia a transición vítrea de la fase rica en almidón (temperatura de transición vítrea T_{g2}). La película TPS obtuvo el menor valor de T_{g1} de $\sim 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un valor de T_{g2} de alrededor de $77\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, la curva $\tan \delta$ de este material presentó un hombro en $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondiente a la retrogradación de las cadenas amorfas

de amilopectina en presencia de humedad (Mathew and Dufresne 2002), altamente dependiente de la humedad relativa (Battezzore, Bocchini y col. 2015). La intensidad y temperatura asociada a este pico depende también del tipo de almidón utilizado (García, Famá y col. 2009).

Las películas obtenidas a partir de almidones modificados presentaron mayores valores de T_{g1} y menores valores de T_{g2} , respecto de TPS. Un acercamiento entre ambas temperaturas es consecuencia de una mejora en la interacción entre las cadenas del almidón y el glicerol. La mejor interacción entre los componentes fue observada en los resultados de TGA (sección 3.3.3.5), donde se mostró un retraso en la pérdida de masa el glicerol en HS y una menor pérdida de peso en CMS y HS/CMS respecto a NS, sugiriendo una fuerte interacción entre el plastificante y los almidones modificados. En particular, el corrimiento hacia mayores temperaturas de T_{g1} observado en HS indica una mejor miscibilidad entre el glicerol y el almidón y una mejor interacción entre ambos, probablemente como consecuencia del bajo peso molecular de esta película y de la estructura abierta que permite una mejor penetración del plastificante.

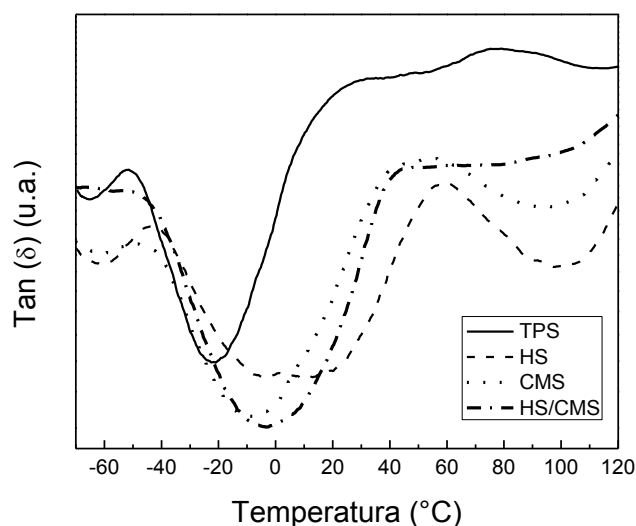


Figura 3.27. Tan δ en función de la temperatura para las distintas películas estudiadas.

Ninguna de las películas preparadas con los almidones modificados presentó el hombro en la fase rica del almidón asociado a la retrogradación. Este resultado era de esperarse,

considerando que en las películas a partir de almidones modificados ocurre una menor retrogradación que las que se emplea almidón Nativo (Biduski y col., 2017; López, Zaritzky, & García, 2010).

En la película HS/CMS, la relajación asociada a la fase rica en almidón resultó más ancha, consecuencia de la separación en fase que conduce a una combinación de un número mayor de proceso de relajación ensanchando la región de temperaturas en la que ocurre.

En la Tabla 3.8 se presentan los parámetros obtenidos a partir de los ensayos de tracción (E , ϵ_R , σ_R) para las cuatro películas desarrolladas. La película TPS mostró mayores valores de E y σ_R y menor ϵ_R respecto del material desarrollado en este mismo trabajo también a 120 rpm pero con distinta concentración de plastificante (sección 3.3.1.2). Como se mencionó anteriormente, la menor proporción de glicerol en la película TPS condujo a la presencia de granos. Es conocido, que en el caso de una distribución homogénea de granos con gran adhesión a la matriz, estos granos pueden actuar como refuerzo, aumentando el módulo y la tensión a rotura, sin embargo, si la adhesión no es buena, ellos pueden provocar propagación de fisuras a partir de la interfase (Lan, Yu y col. 2010, Li, Liu y col. 2011).

La película formada por el almidón hidrolizado (HS) mostró aumentos tanto en el módulo como en la tensión a rotura con respecto a TPS y un decremento en la deformación a rotura, siendo coherente con aquello reportado en la literatura (Ramírez, Rosas, Rosales, & Aldapa, 2016). La fuerte afinidad entre el glicerol y el almidón hidrolizado, mostrada en los resultados de DMTA y TGA, podría inducir a una mejora resistencia mecánica de las películas HS (Zain, Kahar y col. 2016).

La película CMS mostró mayor valor de módulo de Young y de tensión a rotura y una disminución en ϵ_R respecto de TPS y HS. Estos resultados podrían explicarse teniendo en cuenta dos posibles efectos: por un lado, la menor cantidad de plastificante por unidad de área, dado que la misma cantidad de plastificante que en las otras muestras, ahora se distribuye sólo en la zona sin granos y, por otro lado, que CMS se comporta como un material semicristalino, por lo que es esperable un aumento en el módulo de Young y en la tensión a rotura.

Los resultados de las propiedades mecánicas de HS/CMS fueron los esperados de acuerdo a la estructura propuesta para la película realizada a partir de la mezcla de los dos almidones modificados. El modelo propuesto (Figura 3.26) explica que la deformación a rotura de HS/CMS

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

sea similar a la correspondiente a CMS y que los valores de E y σ_R estén entre los de CMS y HS, ya que la mezcla está comportándose como un material con regiones de HS y áreas de CMS, como fue discutido anteriormente.

Tabla 3.8. Permeabilidad al vapor de agua (WVP) y parámetros obtenidos a partir del ensayo de tracción uniaxial: módulo de Young (E), tensión a rotura (σ_R), deformación a rotura (ϵ_R)

Sistema	E (GPa)	ϵ_R (%)	σ_R (MPa)	WVP (g/msPa) $\times 10^{-10}$
TPS	0.30 ± 0.03	24 ± 1	7.6 ± 0.8	8.3 ± 0.8
HS	0.45 ± 0.06	20 ± 2	10 ± 1	12 ± 1
CMS	0.83 ± 0.05	6 ± 2^a	19 ± 2	3.5 ± 0.5^b
HS/CMS	0.63 ± 0.05	7 ± 2^a	13 ± 1	4.5 ± 0.5^b

Iguals letras en las mismas columnas indican que no existen diferencias significativas ($p > 0,5$).

Finalmente, el uso de almidones modificados condujo a materiales con diferentes propiedades mecánicas y fisicoquímicas respecto a las películas obtenidas a partir de almidón nativo. En particular, la película CMS resultó el material con mayor resistencia mecánica (mayor módulo de Young y tensión a rotura), menor permeabilidad al vapor de agua y menor solubilidad al agua, mientras que el empleo de almidón hidrolizado resultó poco eficiente para la producción de materiales con aplicación industrial para envases debido a sus pobres propiedades de transporte.

Con los resultados obtenidos y discutidos en esta sección se redactó y se envió un trabajo a una revista internacional con referato, que se encuentra en proceso de evaluación. Además, los resultados obtenidos fueron divulgados en dos congresos internacionales.

Basándose en los resultados obtenidos hasta el momento y teniendo en cuenta que unos de los problemas de las películas de almidón, a pesar de haberlas optimizado mediante el uso de la técnica de extrusión, está relacionado con su baja resistencia a la rotura y deformación a rotura comparada con los plásticos convencionales, se decidió realizar una mezcla de almidón

con otro polímero que presente mucha mayor resistencia y deformación a la ruptura, como es el PBAT.

3.3.4 Influencia del uso de una mezcla de almidón/PBAT en las propiedades de las películas

En la búsqueda de un material con mayor resistencia mecánica y con posibilidades de tener mayor elongación a rotura, se propusieron mezclas de almidón con un polímero sintético, pero biodegradable, que cumpliera con estos requisitos. El Poli(butilén adipato co tereftalato) (PBAT), es biodegradable, tiene un módulo de Young y valores de tensión a roturas mayores a las del almidón y presenta una deformación a rotura que puede variar entre 325 % y 789 % (Mohanty and Nayak 2009, Kumar, Mohanty y col. 2010, Stagner, Alves y col. 2012). Además, este polímero satisface el requisito adicional de ser más hidrofóbico que el almidón, convirtiéndose en el candidato ideal. Se desarrollaron películas de mezclas de almidón/PBAT (70/30) mediante el proceso de extrusión teniendo en cuenta la baja miscibilidad entre ambos polímeros. Es conocido que debido a la incompatibilidad entre el almidón (hidrofílico) y el PBAT (hidrofóbico) es necesario el uso de algún compatibilizante. En particular se emplearon, ácido cítrico (AC) y ácido esteárico (AE) como agentes compatibilizantes, según lo propuesto por la literatura (García, Grossmann y col. 2014, Olivato, Müller y col. 2014). Para la fabricación de la matriz de almidón nativo se eligió una relación glicerol/agua de 30/10 con el objetivo de estar por encima del umbral de plastificación (ver sección 3.3.2), esperando que el PBAT otorgue la resistencia. En todos los casos se compararon los resultados del compuesto de almidón y PBAT (PBAT/TPS) con las de una muestra de solo almidón plastificada con el mismo tipo y cantidad de plastificante (TPS)

3.3.4.1 Morfología

Con el fin de analizar la compatibilidad entre ambos polímeros y la influencia de la mezcla en la morfología de las películas, se analizaron las micrografías de superficie de fractura criogénica a partir de microscopía electrónica de barrido (SEM). La película TPS (Figura 3.28a) exhibió una superficie suave y homogénea, sin presencia de granos. En cambio, la imagen de PBAT/TPS (Figura 3.28b) se corresponde con las reportadas por diferentes autores, con presencia de

granos de PBAT de 2-3 μm y granos de almidón rotos y de $\sim 10 \mu\text{m}$ (Someya, Kondo y col. 2007), debido a la interrupción parcial de su proceso de gelatinización. La separación en fase observada es consecuencia de la alta tensión interfacial generada por la diferencia en la polaridad entre el almidón hidrofílico y el PBAT hidrofóbico. De acuerdo con la literatura, no resulta sencillo romper el grano de almidón completamente en presencia del PBAT (Olivato, Grossmann y col. 2012). Si bien los agentes compatibilizantes reducen el tamaño de los dominios de almidón, mejorando su distribución uniforme en la matriz PBAT, la separación de fases entre ambos componentes sigue siendo frecuentemente observada (Mohanty and Nayak 2010, Wang, Wei y col. 2015, Wei, Wang y col. 2015).

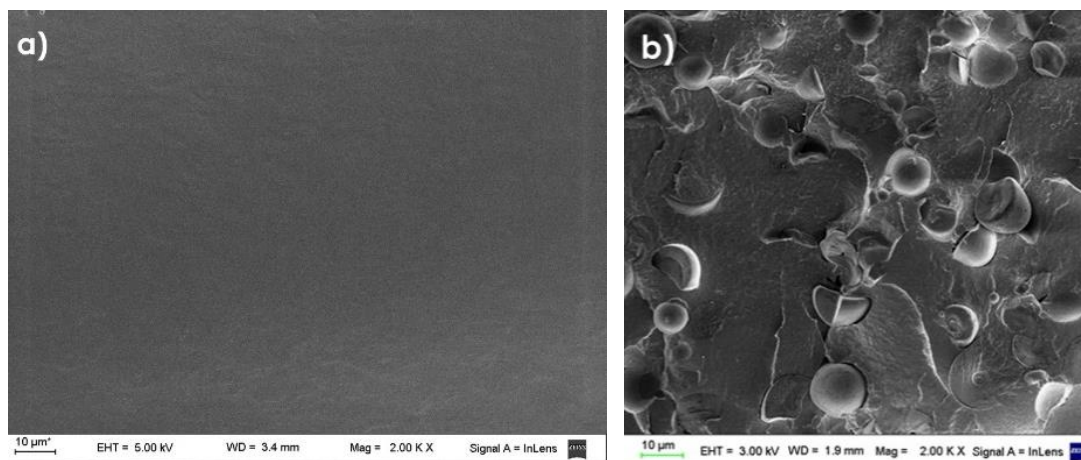


Figura 3.28. Micrografías SEM para: a) TPS y b) PBAT/TPS. Aumento 2 KX.

3.3.4.2 Propiedades mecánicas y de transporte

La separación en fases observada en las imágenes SEM tendrá consecuencias en la permeabilidad al vapor de agua. Se determinó el valor de WVP de las dos películas TPS y PBAT/TPS (Tabla 3.9) y se las comparó con la de la película matriz de PBAT, cuyo valor se extrajo de la literatura: $3,3 \times 10^{-11} \text{ g/msPa}$ (Li, Lai y col. 2018). Si existiese una buena interacción entre los polímeros, el valor de la permeabilidad al vapor de agua de la película PBAT/TPS debería ser menor al de la película de almidón. Sin embargo, se observó un incremento de un 957 % en la WVP de la película PBAT/TPS con respecto al material de TPS, indicando una pobre adhesión interfacial y conduciendo a un material con mayor facilidad para el traspaso de las moléculas de vapor de agua por la interfase.

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

Con el fin de estudiar la respuesta mecánica de las películas se efectuaron ensayos de tracción uniaxial. A partir de las curvas de tensión-deformación se determinaron los valores del módulo de Young (E), la deformación a rotura (ϵ_R) y la tensión a rotura (σ_R), como se muestra en la Tabla 3.9.

Se puede observar un aumento en todos los parámetros mecánicos de la película PBAT/TPS respecto a TPS. El uso del PBAT le brindó a la película de la mezcla (PBAT/TPS) una mayor resistencia mecánica y, al mismo tiempo, una mayor elongación, respecto de TPS a pesar de la pobre interfase.

De acuerdo con la literatura, el módulo de Young del PBAT nativo resulta alrededor de 80 MPa, la deformación a rotura puede superar los 600 % y la tensión a rotura puede alcanzar los 15-20 MPa (Someya, Kondo y col. 2007, Fukushima, Wu y col. 2012, Stagner, Alves y col. 2012). Teniendo esto en cuenta, los resultados observados en la mezcla de almidón/PBAT fueron los esperados.

Tabla 3.9. Módulo de Young (E), deformación a rotura (ϵ_R), tensión a rotura (σ_R) y permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas TPS y PBAT/TPS

Sistema	E (MPa)	ϵ_b (%)	σ_b (MPa)]	WVP (g/msPa) $\times 10^{-10}$
TPS	22 \pm 1	26 \pm 3	2.4 \pm 0,2	7,0 \pm 0,6
PBAT/TPS	65 \pm 5	295 \pm 19	9 \pm 1	74,7 \pm 6,0

3.3.5 Películas autoreforzadas

Una de las estrategias usadas en la literatura para mejorar las propiedades mecánicas, de transporte e incluso en algunos casos la compatibilidad entre los componentes es la adición de nanopartículas / nanofibras. Lo deseable es que estas nanoestructuras no generen ningún problema adicional ya sea de compatibilidad como de cambios en el índice de refracción empeorando la transparencia. Esto es la base de los materiales autoreforzados. En esta Tesis se generaron dos tipos de autoreforzados: los de matriz almidón nativo y los de matriz PBAT/TPS autoreforzadas con nanopartículas de almidón.

Como se mencionó en experimental, en el caso de los autoreforzados se emplearon dos tipos de nanopartículas. Para las matrices de PBAT/almidón, se emplearon las nanopartículas obtenidas mediante el proceso de irradiar con gamma una dispersión al 1 % de almidón en agua, mientras que, para las matrices de almidón, se emplearon las nanopartículas obtenidas mediante molienda mecánica. Como se mencionó previamente, las nano –micro partículas de alto rendimiento no fueron empleadas para garantizar que las publicaciones puedan ser enviadas y no se viole confidencialidad.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para los tres tipos de nanopartículas y luego, los resultados de las propiedades finales de los materiales autoreforzados.

3.3.5.1 Nano-micro partículas

Se elaboraron nano-micro partículas de almidón a partir de tres procesos diferentes. Por un lado, se desarrolló un método, basado molienda mecánica. Por otro lado, se desarrollaron dos procesos basados en el empleo de radiación gamma: uno consistió en la irradiación con gamma de una dispersión al 1 % de polvo de almidón en agua a 85 °C (tecnología previa desarrollada por el grupo del laboratorio (Lamanna, Morales y col. 2013)); y el otro, en la irradiación de una pasta de un almidón rico en amilosa, no gelatinizada y con bajo contenido de agua, conduciendo a un método escalable y de bajo costo. A diferencia de la técnica publicada por Lamanna y col. (Lamanna, Morales y col. 2013), los dos nuevos protocolos (molienda mecánica e irradiación de la pasta) conducen a la obtención de nano-micro partículas cristalinas. En particular, este último método se desarrolló en el marco de un convenio con una empresa y, actualmente, se está discutiendo el tema de patentabilidad con la Universidad de Buenos Aires y la transferencia de los resultados con el sector productivo. Cabe notar que el tema de patentabilidad se viene discutiendo con la universidad hace más de 2 años.

A continuación, se comenzará describiendo los resultados correspondientes a las nanopartículas obtenidas por radiación gamma en una dispersión al 1 % de almidón, luego, se discutirán los resultados de los dos nuevos desarrollos (aplicando radiación gamma con alto rendimiento y molienda mecánica).

3.3.5.1-a Nanopartículas mediante radiación gamma de una dispersión al 1 % (método ya desarrollado en el grupo por otro investigador)

Se desarrollaron nanopartículas mediante radiación gamma a partir de una dispersión acuosa al 1 % con la finalidad de aplicarlas como refuerzo en películas de PBAT/TPS. Se estudió la morfología, la cristalinidad y propiedades térmicas de las nanopartículas obtenidas.

3.3.5.1-a-1 Morfología

En la Figura 3.29 se observa una micrografía SEM de las nanopartículas obtenidas. A través de esta metodología se lograron obtener nanopartículas con tamaños inferiores a los 100 nanómetros, con un tamaño promedio de 50 nm

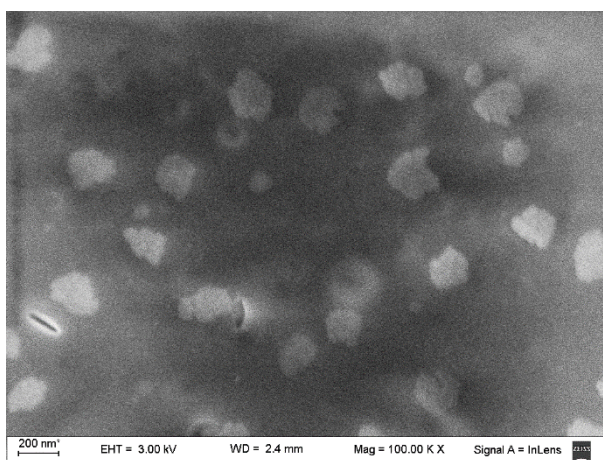


Figura 3.29. Micrografía SEM de las nanopartículas obtenidas mediante radiación gamma de una dispersión al 1 %. Magnificación 100 KX.

. Como se detalla en el capítulo 2 (sección 2.3.1.1), las muestras fueron preparadas con agua desionizada con el objetivo de evitar la presencia de impurezas y/o cristales de sal y sólo observar el material irradiado. Las nanopartículas se presentaron en pequeños aglomerados. Esta tendencia de las nanopartículas a agregarse es debido a la presencia de un gran número de grupos OH en su superficie.

3.3.5.1-a-2 Cristalinidad

El patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas obtenidas se muestra en la Figura 3.30. Con el fin de entender las modificaciones que introdujo la irradiación, se realizó un estudio de DRX del polvo liofilizado obtenido a partir de la dispersión estable de almidón antes del proceso de irradiación. Adicionalmente, se agregó en la figura, el patrón de DRX del polvo de almidón nativo. El patrón de difracción del almidón nativo presentó los picos característicos correspondientes con la estructura tipo C, la cual es una combinación de las tipo A y B (van Soest, Hullemann y col. 1996), mientras que los patrones correspondientes a las nanopartículas y al polvo obtenido previo al proceso de radiación resultaron amorfos. Este resultado confirma lo esperable que es que el almidón en la dispersión inicial estaba gelatinizado y la radiación gamma no genera cambios en el estado cristalino del almidón del cual se parte, salvo que se trabajara a dosis sumamente elevadas.

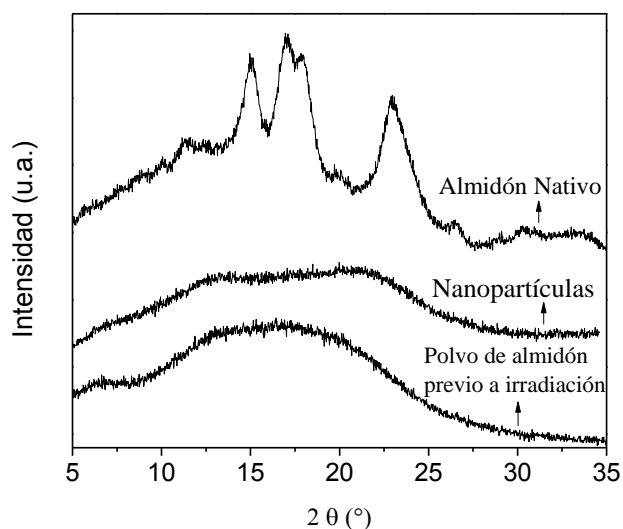


Figura 3.30. Patrón de difracción de rayos x para el almidón nativo y las nanopartículas producidas por radiación gamma.

3.3.5.1-a-3 Propiedades térmicas

Se estudió la degradación térmica de las nanopartículas mediante análisis termogravimétrico (Figura 3.31). La degradación comenzó a una temperatura menor comparada con la del

almidón nativo. Este comportamiento sugiere que las nanopartículas tienen un alto número de grupos hidroxilos en su superficie y es a través de la degradación de ellos que comienza la descomposición térmica de las nanopartículas. García y col. observaron un comportamiento similar para nanocristales de almidón desarrollados por hidrólisis ácida (García, Lamanna y col. 2012). Por otro lado, las nanopartículas presentaron una pérdida de masa en un rango amplio de temperaturas como consecuencia de la inhomogeneidad de la muestra. Este resultado podría deberse a la amplia dispersión de pesos moleculares generados por radiación gamma.

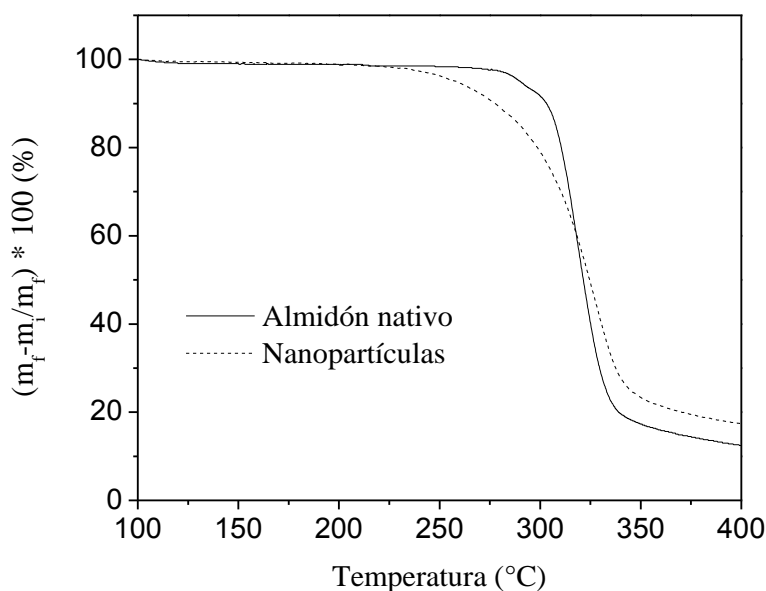


Figura 3.31. Propiedades térmicas (análisis termogravimétrico) de las nanopartículas obtenidas por radiación gamma de una dispersión al 1 % y del almidón nativo.

3.3.5.1-b Obtención de las nanopartículas mediante los nuevos desarrollos: molienda mecánica y radiación gamma aplicada a una pasta no gelatinizada rica en amilopectina

Tanto en el método de molienda mecánica como en el de radiación gamma a proteger, se realizó un tratamiento térmico previo al proceso de obtención de las nano-micro partículas. Este consistió en un calentamiento de una dispersión de almidón en agua al 5 % hasta una

temperatura menor que la temperatura de gelatinización del almidón bajo agitación constante. Bajo estas condiciones, el grano de almidón se hincha y se produce la liberación de la amilosa, que se solubiliza en agua y puede ser eliminada. Por lo tanto, la pasta de almidón obtenida en este tratamiento térmico resultó rica en amilopectina. A fin de evaluar si la liberación de la amilosa y/o las propiedades estructurales del grano luego de este tratamiento, dependen de la velocidad de calentamiento, se estudió el efecto de tres rampas diferentes de calentamiento (R1, R2 y R3).

Además, se analizó la influencia de la incorporación de un 0,2 % p/p de sorbato de potasio, con el objetivo de prevenir la generación de hongos en el polvo final. Los resultados demostraron que el agregado de dicho porcentaje de sorbato de potasio no modificó ni la estructura cristalina de las nano-micro partículas, ni su degradación térmica. A continuación se describen los resultados de la caracterización de la pasta obtenida en este estado previo a fin de poder luego evaluar el efecto de la molienda mecánica y el de la radicación gamma

3.3.5.1-b-1 Efecto de la velocidad de calentamiento durante el tratamiento térmico de la pasta de almidón previo al proceso de obtención de nano-micro partículas. Contenido de amilosa y cristalinidad.

En primer lugar, se corroboró en forma cualitativa la eliminación de amilosa durante el tratamiento térmico previo al proceso de fabricación de las nano-micro partículas utilizando soluciones de iodo al 2 % (amilosa-agua-iodo al 2 %) para generar un complejo iodo-amilosa. La Figura 3.32 muestra las fotografías de los sobrenadantes tomados de los sucesivos lavados de cada proceso de centrifugado de la pasta, para cada una de las rampas de calentamiento empleadas, según se describe en el capítulo 2 (sección 2.2.2.5-b) La solución de iodo al 2 % consiste de iones poliyoduro del tipo I_n^- y tiene un color marrón amarillento. En presencia de almidón, el iodo se introduce en las conformaciones de cadena helicoidal de la amilosa, dando lugar a la formación de un complejo iodo-amilosa. Este complejo absorbe luz en una diferente longitud de onda que los iones I_n^- , visualizándose un color azul oscuro. La intensidad del color azul decrece con la disminución del número de complejos formado. Como puede verse en la Figura 3.32A, las soluciones obtenidas de los lavados a partir de la pasta de almidón procesada utilizando la rampa R1, no presentaron tonalidad azul, indicando que en este caso no se extrajo amilosa, o se produjo en muy baja concentración durante en el

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

proceso. Por el contrario, las fotografías correspondientes a las Figuras 3.32B y 3.32C (rampas R2 y R3, respectivamente) muestran que la solución obtenida luego del primer lavado presentó un color azul oscuro. En el caso del empleo de R2, la tonalidad del color azul se aclara en los sucesivos lavados, hasta llegar a un color amarillo en el último proceso. Esta variación de tonalidad indica una reducción en la cantidad de complejos formados. Debido a que en todos los lavados se utilizó la misma solución al 2 %, esta reducción en el número de complejos iodo-amilosa, es consecuencia de la disminución de cantidad de amilosa en la solución. La fotografía correspondiente a los resultados obtenidos empleando la rampa R3, muestra que el segundo lavado mantiene una fuerte tonalidad de color azul oscuro, indicando una mayor cantidad de amilosa extraída en comparación con los lavados de R2. De acuerdo con la literatura, el mínimo grado de polimerización (GP) necesario para que el complejo iodo-amilosa pueda formarse es 15 (Othman, Hassan y col. 2015). Por lo tanto, a partir de estos resultados, puede concluirse que, en ambos casos (empleando rampas de calentamiento R2 y R3), en el cuarto lavado no hay una presencia significativa de amilosa o, por lo menos, de cadenas de amilosa con GP mayor a 15.

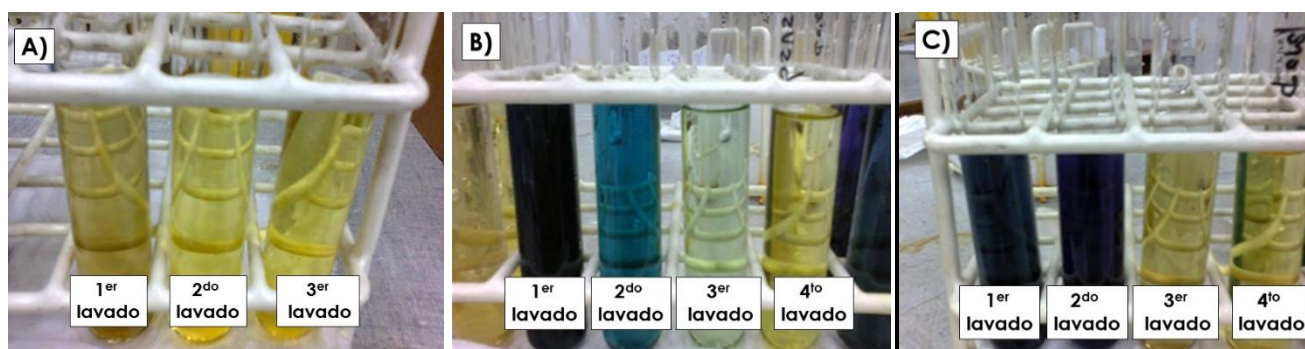


Figura 3.32. Fotografía de las soluciones luego de los lavados a complejadas con una solución iodo al 2 %. A) R1, B) R2, C) R3.

Con el objetivo de estudiar el efecto de la velocidad de calentamiento en la cristalinidad de la pasta previa a la formación de nano-micro partículas, se realizaron ensayos de difracción de rayos x. La Figura 3.33 muestra los patrones de difracción de rayos x para el almidón nativo y los tres almidones procesados utilizando las diferentes rampas de calentamiento. Los tres

almidones procesados a las distintas velocidades de calentamiento presentaron patrones de difracción similares a los del almidón nativo, el cual mostró una estructura semicristalina tipo C (como se mostró en la sección 3.3.5.1-a-2). El tratamiento térmico previo a la fabricación de nano-micro partículas no afectó la estructura cristalina del almidón. Tanto la temperatura final como la velocidad de calentamiento no fueron suficientes para romper o modificar significativamente la cristalinidad del almidón, obteniéndose un material semicristalino.

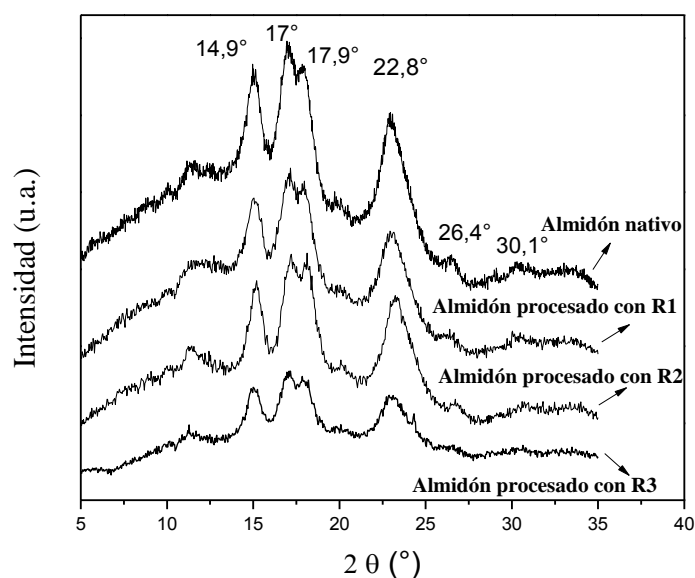


Figura 3.33. Patrones de difracción de rayos x para el almidón nativo y los almidones tratados térmicamente.

Considerando los resultados de contenido de amilosa y cristalinidad, y con el objetivo de implementar nano-micro partículas cristalinas ricas en amilopectina en películas de almidón, se decidió utilizar la pasta obtenida empleando la rampa de calentamiento R3 luego de cuatro lavados.

Según lo descrito en la sección 2.3.3.2 del capítulo 2, se determinó cuantitativamente el porcentaje de amilosa para la pasta liofilizada correspondiente a la rampa de temperatura R3 y luego de cuatro lavados. El porcentaje obtenido fue de $(3,35 \pm 0,11) \%$.

3.3.5.1-b-2 Nano-micro partículas generadas por la técnica de radiación gamma (nuevo desarrollo de alto rendimiento).

Como se mencionó anteriormente, una ventaja relevante de trabajar con radiación gamma es que es una técnica de fácil escalado a la industria, debido a que actualmente ya es utilizada en el sector industrial de alimentos. Además, como se explica en la introducción (sección 1.4.1.1-a) con el empleo de radiación gamma, se produce la rotura del enlace O-glucosídico en el almidón, por lo que esta metodología puede extenderse a cualquier polisacárido. En comparación con otras técnicas utilizadas para la obtención de nano-micro partículas de almidón, ésta es una metodología de bajo costo, donde no es necesario ningún agregado de surfactantes, ácidos, encimas o aditivos. Por otro lado, en general, las técnicas utilizadas usualmente se caracterizan por tener bajo rendimiento, mientras que mediante radiación gamma puede obtenerse un alto rendimiento en función del proceso previo. Nótese que en el caso publicado por Lamanna y col (Lamanna, Morales y col. 2013), la eficiencia del proceso es baja debido a que lo que se irradia contiene un 99 % de agua, mientras que en el método que se está intentando proteger, se irradia una pasta en donde el porcentaje de agua es inferior al 30%). El método de obtención de nano-micro partículas por radiación gamma desarrollado en esta Tesis se caracteriza por tener alto rendimiento, en particular, se obtiene un porcentaje de producto compuesto por nano- micro partículas de almidón mayor al 70 % del almidón del cual se parte.

3.3.5.1-b-2.1 Morfología

En la Figura 3.34 se muestran imágenes SEM de las partículas de tamaño micro y nanométrico obtenidas por irradiación de la pasta. Los granos modificados por el proceso se caracterizaron por presentar zonas oscuras en sus centros. Esto es claro considerando que las imágenes fueron tomadas empleando el microscopio electrónico de barrido del Centro Atómico Constituyentes (CAC, CNEA, buenos Aires) que cuenta con un detector de electrones retrodispersados. La detección de este tipo de electrones (de mayor energía que los secundarios) permite identificar variaciones de la composición en distintos puntos de la muestra analizada. Los elementos de mayor masa atómica proporcionan un contraste más brillante (Vernon-Parry 2000). Por lo tanto, las zonas más oscuras en los granos representan las regiones de menor

densidad que fueron afectadas fuertemente por la radiación gamma (Figuras 3.34A y 3.34B). De acuerdo a lo reportado por Chung & Liu (Chung and Liu 2009) la estructura del grano de almidón en el centro es menos organizada que en la periferia, por lo que es posible que la radiación gamma cause la desintegración del grano en su centro. En este trabajo, los autores observaron mediante microscopia de luz polarizada la formación de huecos en el centro de granos de almidón de maíz irradiados a una dosis de 50 kGy.

Por otro lado, se puede observar que las partículas de tamaño nanométrico se asociaron formando una estructura tipo racimo de uvas (Figura 3.34C y 3.34D). Es conocido que las nanopartículas de almidón presentan una alta tendencia a asociarse fuertemente entre ellas a través de enlaces puente hidrógeno, como consecuencia de la alta densidad de grupos OH (inherentes a cualquier material polisacárido) presentes en la superficie de cada nanopartícula (García, Ribba y col. 2011). En las imágenes correspondientes a las Figuras 3.34E y 3.34F se visualiza el mecanismo de formación de las nanopartículas, las cuales van “desprendiéndose” del grano de almidón afectado por la radiación gamma.

A partir del análisis de las imágenes, se determinó la presencia de tres poblaciones de partículas. Esto pudo confirmarse a través del análisis de dispersión dinámica de la luz, Dynamic light scattering (DLS). A partir de un trabajo exhaustivo de análisis de imagen utilizando el software Image J, se realizaron los histogramas correspondientes a las poblaciones encontradas. Como puede verse en los histogramas (Figura 3.35A) y en la curva de DLS (Figura 3.35B), el producto obtenido parece estar constituido por al menos un 65 % de partículas submicrométricas y como máximo un 35 % de granos de almidón modificados por el proceso irradiación. Además, al menos el 90 % de las partículas submicrométricas resultaron inferiores a 200 nm, de las cuales más del 40 % fueron inferiores a 100 nm. Debido al proceso de fabricación del material, los granos tratados tienen una amplia distribución de tamaños, algunos de ellos presentando huecos.

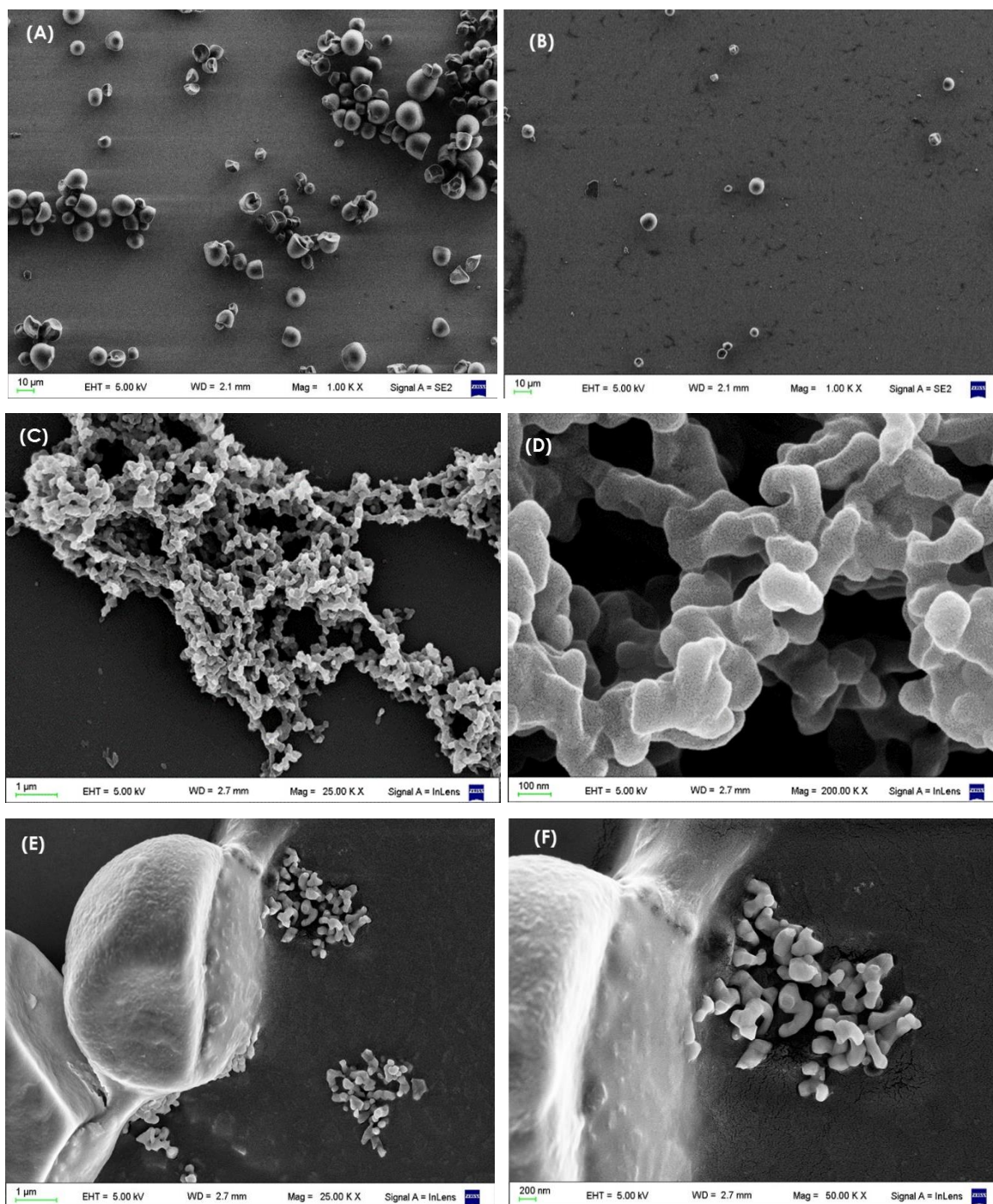


Figura 3.34. Micrografías SEM de las nano-micropartículas obtenidas con diferentes magnificaciones (A) y (B) Granos de almidón modificados por la irradiación (1KX), (C) y (D) nanopartículas (25 KX y 200 KX), (E) y (F) nanopartículas desprendiéndose del granos de almidón.

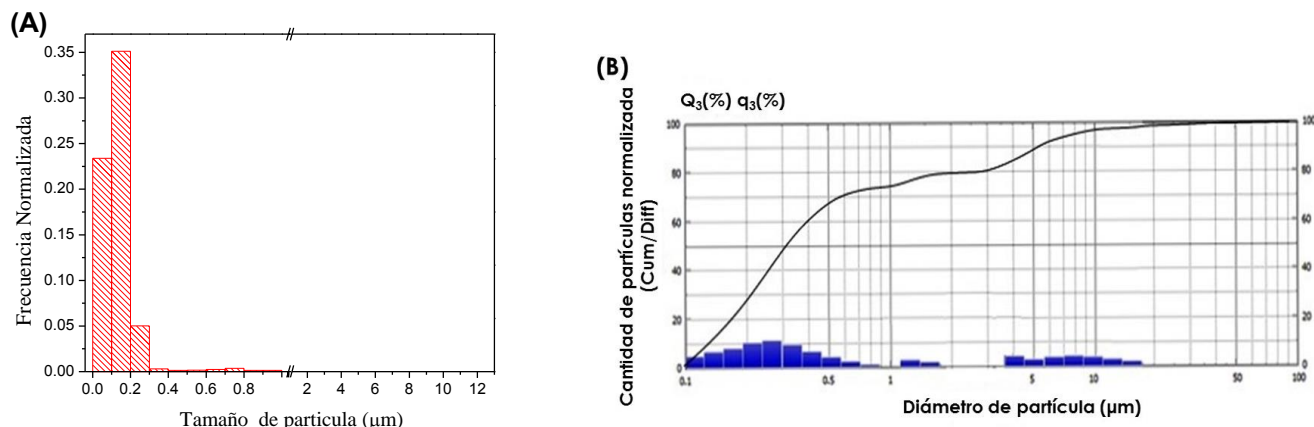


Figura 3.35 (A) Histograma de la distribución de tamaño de las nano-micro partículas obtenidas por radiación gamma y (B) Curva DLS.

3.3.5.1-b-2.2 Cristalinidad

En la Figura 3.36, se muestra una comparación entre el patrón de difracción de rayos x del material obtenido mediante radiación gamma con el del almidón de partida. El material obtenido presentó un patrón de difracción similar al del grano de almidón nativo, indicando que la radiación gamma afecta principalmente las zonas amorfas. Este comportamiento ya fue observado en trabajos anteriores donde se utiliza radiación gamma para modificar físicamente el almidón. En particular, Ben Bettaïeb y col. (Ben Bettaïeb, Jerbi y col. 2014) observaron que la radiación gamma, utilizando dosis entre 3 kGy y 50 kGy, no afecta la cristalinidad del almidón. Bao y col. (Bao, Ao y col. 2005) reportaron que los almidones modificados con radiación gamma (dosis entre 0,5 kGy y 9 kGy) presentaron el mismo patrón de difracción que el almidón nativo pero con un aumento en el porcentaje de cristalinidad. Por otro lado, Wani y col. (Wani, Jabeen y col. 2014) encontraron que los almidones tratados con rayos gamma empleando dosis entre 5 kGy y 25 kGy mantuvieron los mismos picos de difracción del almidón nativo, pero con una disminución en sus intensidades.

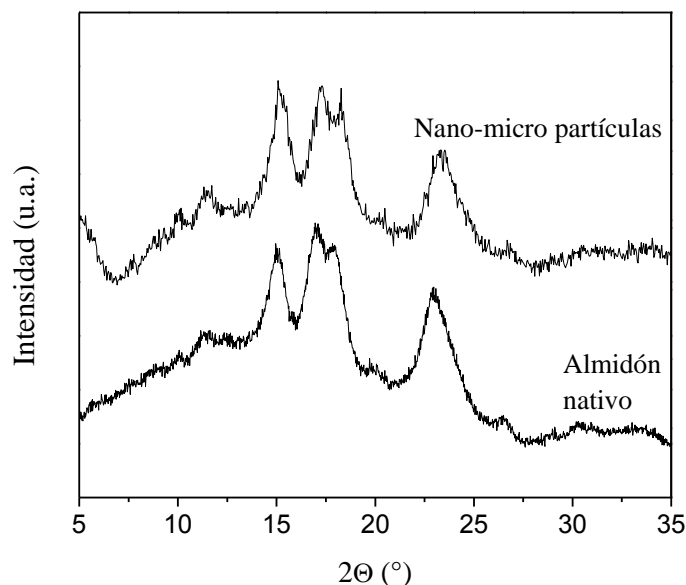


Figura 3.36. Patrón de difracción de rayos x para el almidón nativo y las nano-micro partículas de almidón.

3.3.5.1-b-2.3 Propiedades térmicas

La Figura 3.37 muestra una comparación entre la degradación térmica de las nano-micro partículas obtenidas y la del almidón nativo, evaluada a través de un ensayo termogravimétrico. Las nano-micro partículas mantuvieron una estabilidad térmica similar a la del almidón nativo, lográndose evitar la descomposición hasta una temperatura alrededor de 275 °C. Es decir, que el proceso de radiación gamma no modifica significativamente la temperatura de degradación térmica del material. Por lo tanto, las nano-micro partículas pueden ser utilizadas en los diferentes procesos de producción de películas en las mismas condiciones térmicas que el almidón nativo sin sufrir ningún tipo de degradación por temperatura.

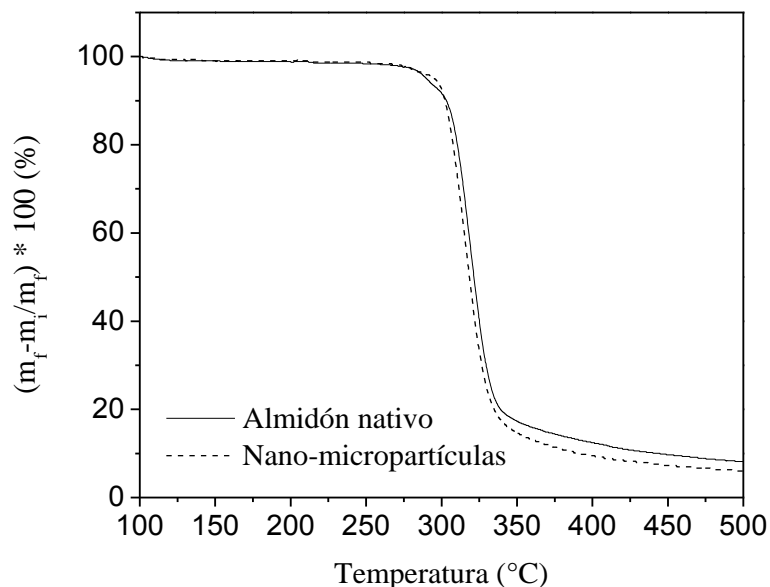


Figura 3.37. Análisis termogravimétrico de las nano-micropartículas y del almidón nativo.

3.3.5.1-b-3 Nano-micropartículas obtenidas mediante molienda mecánica.

La morfología de las partículas obtenidas por molienda mecánica se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 3.38). A partir de un análisis de imagen se pudo determinar que se obtuvo un material compuesto de aproximadamente un 10 % de partículas de tamaño entre 40 nm y 200 nm con un promedio de (130 ± 10) nm (Figura 3.38C), mientras que el resto de las partículas resultaron ser micrométricas, con tamaños desde 2-3 μm hasta aproximadamente 10 μm , tamaño similar al de los granos más chicos de almidón de partida (Figura 3.38A y Figura 3.38B). Es decir lo que se obtiene en un conjunto de nano-micropartículas. Estos resultados se ven reflejados en el histograma de la Figura 3.38D, realizado a partir del análisis de imagen. Lamentablemente, a la fecha no pudo aún realizarse un estudio de DLS para chequear la relación de porcentajes que parece ser la que se obtiene del análisis de imágenes a partir de microscopías SEM.

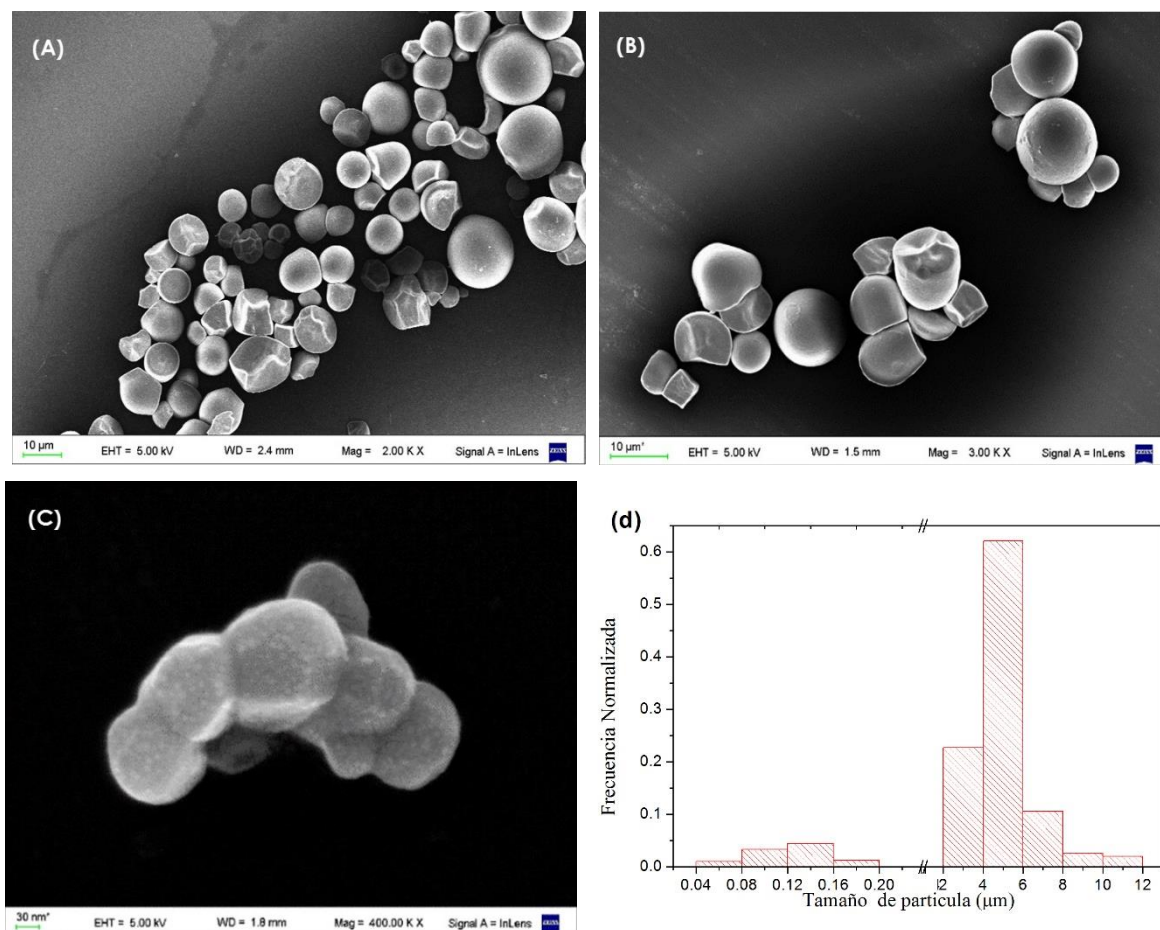


Figura 3.38. Micrografías SEM de las nanomicropartículas con diferentes magnificaciones: (a) y (b) partículas de tamaño micrométrico, (c) partículas de tamaño nanométrico, (d) histograma obtenido a partir del análisis de imagen.

A diferencia de las nano-micro partículas obtenidas irradiando la pasta de almidón rica en amilopectina, estas partículas se desarrollaron para emplearse como refuerzo de las matrices de almidón. Por lo tanto, en este caso se torna crítico evaluar la relación amilosa / amilopectina de las mismas. Teniendo esto en cuenta, se determinó cuantitativamente el contenido de amilosa de las nano-micro partículas obtenidas por molienda mecánica según lo descrito en la sección 2.3.3.2 del capítulo 2. El porcentaje de amilosa obtenido para las nano-micro partículas obtenidas por molienda mecánica resultó de $(3.27 \pm 0,11)$ %. Comparando este valor con el obtenido para la pasta previa, $(3.35 \pm 0,11)$ %, se puede concluir que la molienda mecánica no modificó significativamente el contenido de amilosa de las nano-micro

partículas. Por lo tanto, las nano-micropartículas obtenidas por molienda mecánica se caracterizaron por ser ricas en amilopectina.

La cristalinidad de las nano-micro partículas por molienda mecánica resultó similar a la obtenida para las partículas por radiación gamma (sección 3.3.5.1-a2), indicando que la molienda mecánica no afectó esta propiedad.

Como se explicó en las secciones anteriores, la degradación térmica del almidón sucede en dos pasos consecutivos correspondientes a la descomposición térmica de la amilosa ($T \sim 295$ °C) y a la de la amilopectina ($T \sim 325$ °C). Para estudiar estas dos degradaciones, se realizaron ensayos DTA de las muestras de almidón nativo y de las nano-micro partículas obtenidas por molienda mecánica, evaluándose el rango de temperaturas entre 200 °C y 400 °C, correspondiente a la degradación del almidón (Figura 3.39). La curva correspondiente al almidón nativo presentó los dos picos asociados a la descomposición de la amilosa y de la amilopectina, mientras que las nano-micro partículas mostraron un pico muy marcado alrededor de los 325 °C, asociado a la degradación térmica de la amilopectina, y un pequeño hombro alrededor de 295 °C, relacionado con la degradación de la amilosa. Estos resultados indican nuevamente que las nano-micropartículas obtenidas por molienda mecánica resultaron ricas en amilopectina, comprobando la disminución del contenido de amilosa presente respecto del almidón nativo.

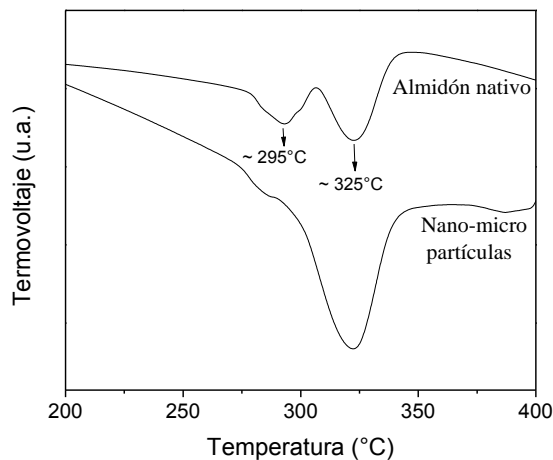


Figura 3.39. Análisis térmico diferencial evaluado en la zona de degradación del almidón (200 °C- 400 °C).

3.3.5.2 Películas autoreforzadas de almidón

Se desarrollaron películas autoreforzadas de almidón, utilizando una relación glicerol/agua de 30/10 y una velocidad de procesamiento de 80 rpm para evitar la presencia de granos rotos en los materiales, según lo explicado previamente. En este desarrollo se emplearon las nano-micropartículas procesadas por molienda mecánica. Como se describió en la sección 3.3.5.1-b-3, este tipo de carga está compuesta mayoritariamente por granos rotos ricos en amilopectina (~ 97 %) que podrían gelatinizar durante el proceso de fabricación de las películas y contiene un 10 % de nanocargas. Teniendo esos números en mente, incorporar un 5 % de nanopartículas se logra a partir de la incorporación de un 50 % de la nano-microcarga con los consecuentes cambios en la relación amilosa/amilopectina del producto final. Se elaboraron 3 sistemas: matriz (TPS), película autoreforzada con 25 % de nano-micro partículas (SR25) y película autoreforzada con 50 % de nano-micro partículas (SR50).

3.3.5.2-a Morfología

Las imágenes SEM de las superficies de fractura del material matriz y los dos autoreforzados desarrollados se muestran en la Figura 3.40.

La película TPS (extrudida a 80 rpm y con 30 % de glicerol) mostró una superficie suave, sin agujeros ni presencia de granos, demostrando que el proceso de extrusión fue eficiente para romper los granos y gelatinizar completamente el almidón, concordando con los resultados previos correspondientes a las películas obtenidas por extrusión más termo-compresión (Sección 3.3.1.1) y con lo discutido en la sección 3.3.2. La película SR25 exhibió una superficie suave con presencia de nanopartículas. Como se explicó anteriormente, las partículas obtenidas por molienda mecánica resultaron ricas en amilopectina y de tamaño nano y micrométrico. Durante el proceso de extrusión, las partículas micrométricas, al ser de mayor tamaño, gelatinizaron pasando a formar parte de la matriz, mientras que las nanopartículas no se vieron afectadas. Es decir la película S-R25 resultó un material de almidón rico en amilopectina, autoreforzado con un 2,5 % de nanopartículas de almidón. La buena dispersión de estas nanopartículas se evidencia con el patrón de venas presente en la Figura 3.40b, típicamente observado en la superficie de fractura de materiales compuestos con nanocargas

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

homogéneamente distribuidas (Zilli, Chilotte y col. 2005, García, Ribba y col. 2009). Además, es importante notar que las nanopartículas presentaron una buena adhesión a la matriz (Figura 3.40c), atribuida a que tanto las nanopartículas como la matriz fueron elaboradas con el mismo almidón de partida, permitiendo una fuerte interacción entre ambas. Por el contrario, la película SR50 exhibió una cantidad considerable de partículas de tamaño nano y micrométrico con algunas nanopartículas bien dispersas y algunas zonas con distribución inhomogénea (Figura 3.40c). Las micropartículas observadas en la matriz de SR50 son atribuidas a granos rotos o de pequeño tamaño que quedaron sin procesar y también posiblemente a una aglomeración de las nanopartículas. Por lo tanto, la película SR50 resultó un material con mayor porcentaje de amilopectina que SR25 y un 5 % de nanopartículas, de las cuales, algunas se encontraron bien dispersas.

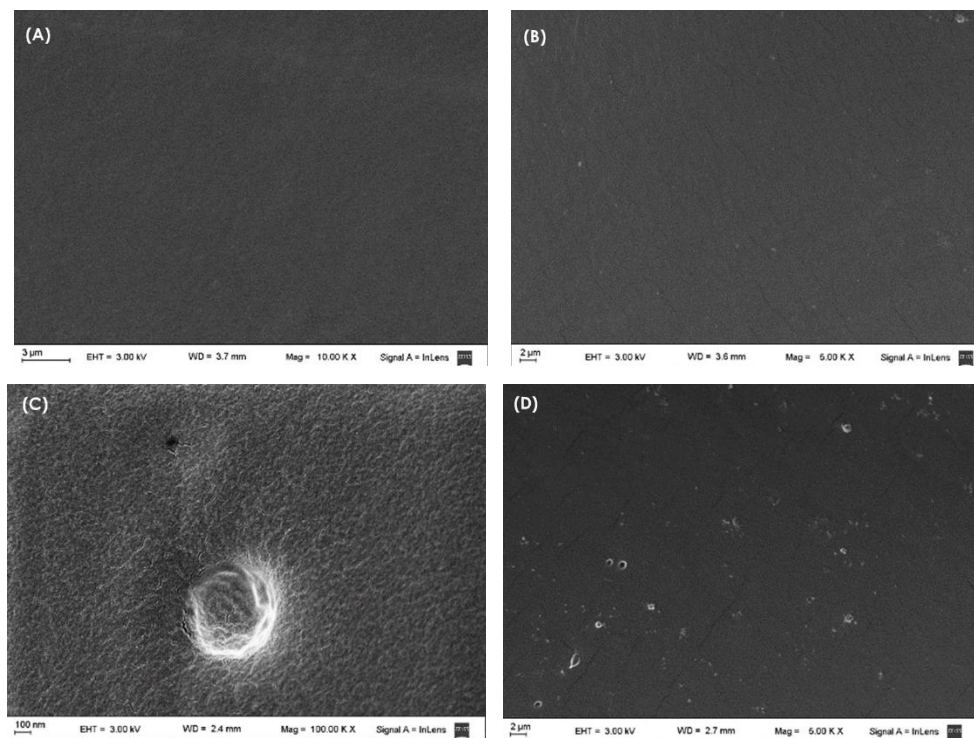


Figura 3.40. Micrografías SEM de los materiales desarrollados (A) TPS, (B) SR25, (C) adhesión de las nanopartículas en SR25 y (D) SR50.

3.3.5.2-b Propiedades térmicas

Con el objetivo de estudiar la influencia de la incorporación de las nano-micro partículas en la gelatinización del almidón, se realizaron ensayos DTA de las mezclas antes de ser procesadas en la extrusora: almidón/glicerol/agua (SGW), almidón/glicerol/agua/25 % de nano-micro partículas (SGW-25) y almidón/glicerol/agua/50 % de nano-micro partículas (SGW-50) (Figura 3.41A). Todas las muestras exhibieron un proceso endotérmico entre temperatura ambiente y los 100 °C, relacionado con la gelatinización del almidón, indicando que las mezclas absorben energía durante el calentamiento. La temperatura asociada con este proceso, alrededor de 60 °C, presentó un corrimiento hacia mayores temperaturas para los sistemas con nano-micro partículas, resultando más notorio en el caso de SGW-50. Como se explicó en la introducción (sección 1.2.4.1), cuando el almidón es calentado en presencia de agua, los granos se hinchan, las cadenas lineales de amilosa se salen del grano y luego se disocian las cadenas doble hélice de la amilopectina (Liu, Xie y col. 2009). De acuerdo con Tester & Morrison (Tester and Morrison 1990), el proceso de gelatinización es considerado el desorden térmico de la estructura cristalina de los granos de almidón nativo. En la estructura del almidón, la amilopectina tiene una mayor participación en las regiones cristalinas (Krueger 1987). En presencia de una menor cantidad de regiones amorfas ricas en amilosa se necesita una mayor energía para la fusión de las zonas cristalinas, por ende, una mayor energía (temperatura) para que ocurra la gelatinización (Krueger 1987). Por lo tanto, cuanto mayor es el contenido de amilopectina, se necesita una mayor temperatura para alcanzar la gelatinización del almidón. Fredriksson y col. (Fredriksson, Silverio y col. 1998) estudiaron, a través de la técnica DSC, el proceso de gelatinización en varios almidones con diferentes relaciones de amilosa/amilopectina, demostrando que el almidón waxy (99 % de amilopectina) resultó ser el que presentó la mayor temperatura de gelatinización. El mismo comportamiento fue reportados por Sasaki y col. (Sasaki, Yasui y col. 2000), concluyendo que los almidones con mayor contenido de amilosa tienen regiones más amorfas y menos cristalinas, por lo tanto, requieren una menor temperatura de gelatinización. En las muestras SR25 y SR50, Sumado al efecto de la amilopectina, se encuentra un efecto adicional por la incorporación de las nanopartículas, las cuales también generan un incremento en la temperatura de gelatinización (Fama, Bittante y col. 2010).

Ambos contribuyen al mayor corrimiento hacia mayores temperaturas que presenta la muestra SR50.

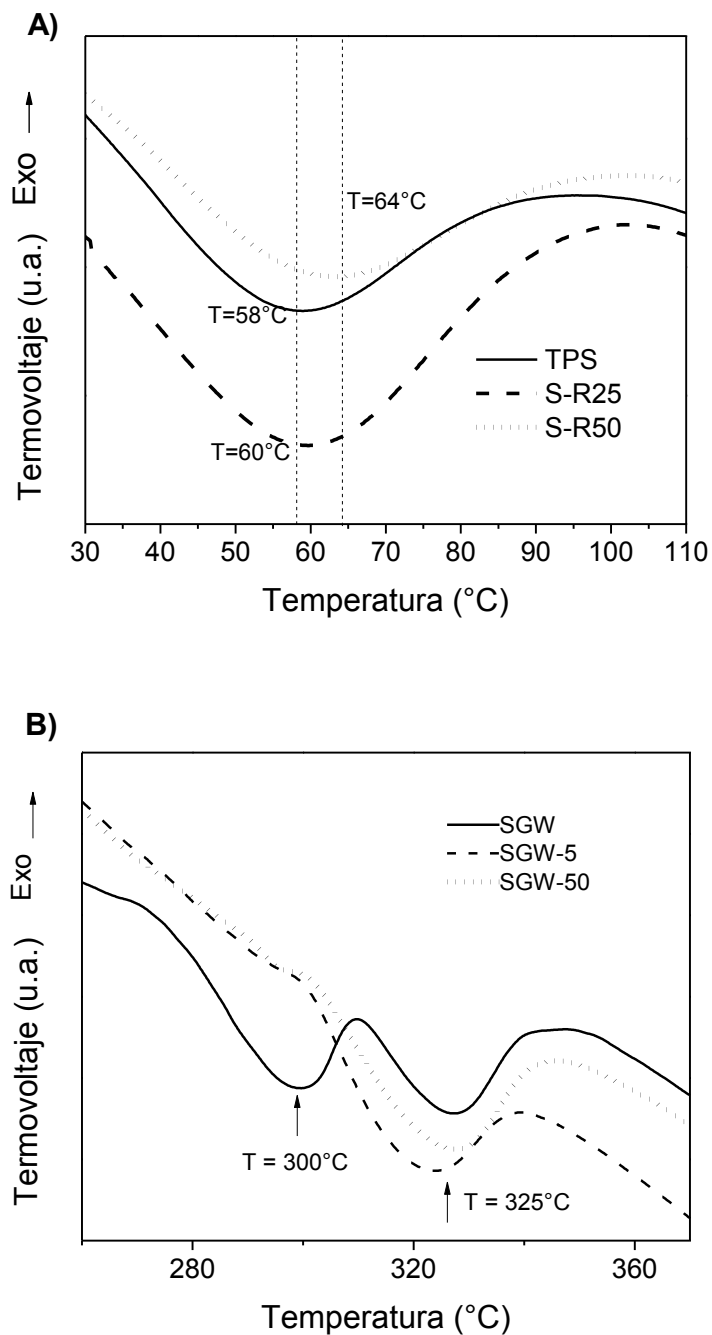


Figura 3.41. Análisis térmico diferencial para las mezclas de los tres sistemas antes de ser extrudidos SGW, SGW-25, SGW50 A) rango de temperatura entre 30 -110 °C y B) rango de temperatura entre 260 - 370 °C.

La Figura 3.41B muestra la degradación térmica de las mezclas de almidón en el rango de temperaturas de 260–370 °C. Este proceso está asociado a la degradación del almidón que ocurre en dos pasos: alrededor de 295 °C, debido a la degradación térmica de las cadenas lineales de la amilosa, y alrededor de 325 °C, por la descomposición térmica de la amilopectina ramificada. Se puede observar que el pico correspondiente a la degradación de la amilosa tiende a desaparecer en las mezclas conteniendo nano-micro partículas, indicando que estos materiales presentan poca cantidad de amilosa para ser degradada térmicamente. Este comportamiento era esperable considerando la baja concentración de amilosa en ambas películas luego de la incorporación de las partículas. Según lo descrito en la sección 3.3.5.1-b-1, la mayoría de la amilosa fue eliminada en el proceso de elaboración de las nano-micro partículas.

La estabilidad térmica de las tres películas desarrolladas se estudió mediante análisis termogravimétrico (Figura 3.42). Con el objetivo de comparar las diferentes degradaciones térmicas de las películas en base seca (luego de la evaporación de agua), se normalizaron las curvas de pérdida de masa a 100 °C. Por lo tanto, en la región de temperaturas estudiada, todas las películas presentaron dos procesos de degradación térmica, la asociada a la fase rica del glicerol, en un rango de temperaturas entre 150 °C y 280 °C, y la de la descomposición del almidón, que se presentó entre 280 °C y 350 °C. La pérdida de masa atribuida a la degradación térmica de la fase rica del glicerol fue notoriamente mayor en las películas autoreforzadas, en particular, fue superior para SR50. Teniendo en cuenta que SR50 es la película con menor contenido de amilosa, el hecho de que haya sido el material con mayor pérdida de masa de glicerol sugiere que se produjo una fuerte interacción entre el glicerol y las cadenas de amilosa durante el proceso de extrusión. La película TPS es el material más rico en amilosa de los tres, por lo que en este sistema, la mayor parte de glicerol está interactuando fuertemente con la amilosa y no puede ser degradado térmicamente. García y col. (García, Famá y col. 2009) reportaron un comportamiento similar en el estudio de la degradación térmica de películas de almidón de mandioca y waxy, donde observan una mayor interacción del glicerol con las moléculas del almidón de mandioca.

La película TPS y las autoreforzadas SR25 y SR50 presentaron la misma temperatura asociada a la degradación térmica del almidón, presente alrededor de 325 °C.

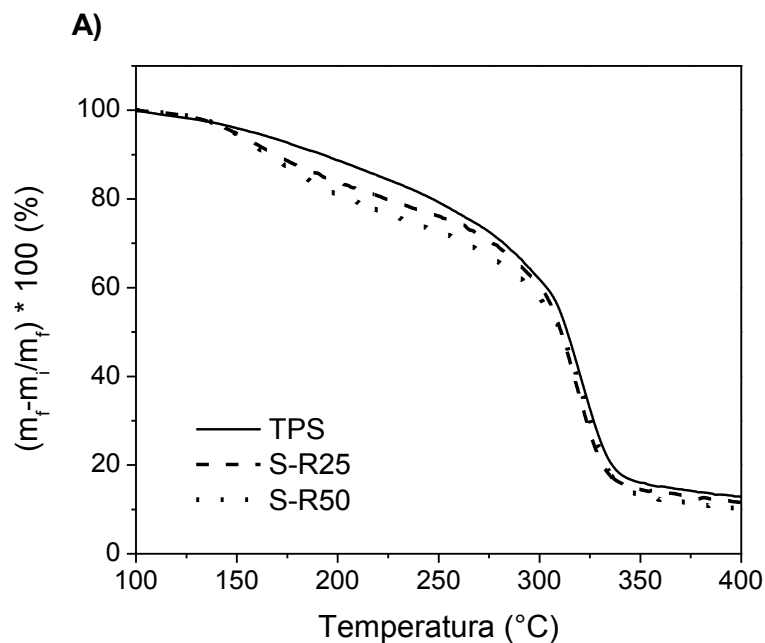


Figura 3.42. Análisis termogravimétrico para las tres películas desarrolladas TPS, SR25 y SR50.

3.3.5.2-c Cristalinidad

Los patrones de difracción de rayos x del material matriz y de los dos autoreforzados se muestran en la Figura 3.43. Todas las películas mostraron una estructura semicristalina con tres picos ubicados en 17,5 °, 19,8 ° y 22,1 °, correspondientes a la estructura tipo C-V_h. La cristalinidad presente en los materiales está asociada a dos efectos, la retrogradación de la amilopectina (Lara and Salcedo, 2016) y el desarrollo de la estructura cristalina tipo V_h en la cual las moléculas del glicerol se insertan dentro de las cadenas helicoidales de la amilosa. Si bien los materiales autoreforzados tienen menor cantidad de amilosa para que se produzca la formación de complejos con el glicerol, la cristalinidad debido a la retrogradación de la amilopectina es mayor, ya que presentan mayor contenido de amilopectina. Este efecto se vió reflejado en una tendencia al aumento en la intensidad de los picos para los materiales autoreforzados indicando que la retrogradación de la amilopectina resultó más importante que la formación del complejo.

Además, este incremento en la cristalinidad de SR25 y SR50 está relacionado con el efecto de la adición de nanopartículas. De acuerdo con Morales y col. (Morales, Candal y col. 2015), las nanopartículas pueden actuar como centros de nucleación en la matriz de almidón, generando cristalización.

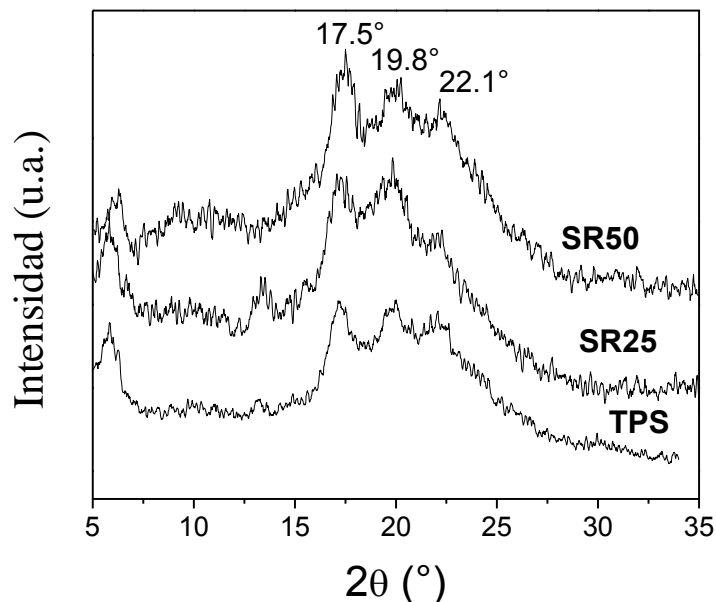


Figura 3.43. Difracción de rayos x de las tres películas: matriz y autoreforzadas.

3.3.5.2-d Propiedades mecánicas

Con la finalidad de estudiar la respuesta mecánica de la película matriz y los autoreforzados, se llevaron a cabo ensayos estáticos de tracción, obteniéndose los valores del módulo de Young (E), tensión a rotura (σ_b) y deformación a rotura (ϵ_b) (Tabla 3.10)

Los valores obtenidos para la película TPS difieren de los reportados para TPS80 (película desarrollada en la sección 3.3.1.1). En este caso se obtuvieron valores mayores de E y de σ_b , y menores para ϵ_b . La única diferencia en la elaboración de estos dos sistemas fue la relación entre los plastificantes (agua y glicerol). Si bien ambas películas fueron elaboradas con un 40

% de plastificantes respecto al almidón nativo, en el caso de la matriz TPS se empleó un 30 % de glicerol y un 10 % de agua, mientras que en TPS80 la relación glicerol agua fue de 20/20. Según lo discutido en la sección 3.3.2 las películas con un 30 % de glicerol deberían disminuir su módulo levemente respecto a las películas que contienen 20 % de glicerol. Sin embargo, este comportamiento no fue observado. La causante de esta diferencia fue la variación de la velocidad de deformación a la cual se realizó el ensayo de tracción. En el caso del material TPS, se utilizó una velocidad de deformación un orden mayor que en TPS80, lo que conduce aumentos en el módulo y la tensión y disminución en la deformación a rotura.

Comparando la respuesta de TPS con la de los autoreforzados, se observa que SR25 presentó aumentos tanto en el módulo de Young (más del 70 %) como en la tensión a rotura (~ 30 %). Este comportamiento, probablemente, es consecuencia de que las nanopartículas bien dispersas y adheridas a la matriz, actuaron como refuerzo. Varios autores han reportado aumentos en E y σ_R en nanocompuestos de almidón, atribuyendo este comportamiento al efecto de la alta área superficial brindada por la incorporación de las nanopartículas y a su gran adhesión a la matriz (Dai, Qiu y col. 2015, Li, Qiu y col. 2015, Santana, de Carvalho Costa y col. 2019). Si bien pareciese que la deformación a rotura se incrementa, no hay diferencias significativas respecto de la película TPS.

Para el material SR50 el efecto en las propiedades mecánicas resultó diferente respecto a SR25. En comparación con la película TPS, el material SR50 mostró un leve aumento en el módulo de Young mientras que no se observaron diferencias significativas ni en la tensión a rotura ni en la deformación a rotura. Sin embargo, se puede notar una tendencia a una disminución en estos parámetros respecto de la película SR25. En SR-50, la presencia de las nano-micropartículas condujo a dos fenómenos bien marcados. Por un lado, la aglomeración como consecuencia de la adición de un 5 % partículas de tamaño nanométrico y, por otro lado, la mayor concentración de amilopectina en estos materiales como consecuencia de la incorporación de un 50 % de partículas ricas en amilopectina. De acuerdo con diferentes autores (García, Famá y col. 2009, Li, Liu y col. 2011, Cano, Jiménez y col. 2014), las películas de almidón termoplástico ricas en amilopectina presentan menores valores de E y σ_b comparado con las películas ricas en amilosa. Durante el proceso de gelatinización, los granos de almidón se hinchan y se produce la lixiviación de la amilosa conduciendo a la formación de una fase continua fuera de los granos (Ji, Yu y col. 2017). Las cadenas de amilosa interactúan a través

de interacciones puente hidrogeno, los cuales son fuertes considerando la pequeña tendencia de interacción de las cadenas ramificadas de la amilopectina. Por lo tanto las películas basadas en almidón rico en amilosa son usualmente más rígidas y resistentes que aquellas basadas en almidón rico en amilopectina (Mali, Grossmann y col. 2006).

Tabla 3.10. Módulo de Young (E), deformación a rotura (ϵ_b), tensión a rotura (σ_b) y permeabilidad al vapor de agua de las películas matriz y autoreforzadas.

Sistema	E (MPa)	ϵ_b (%) [± 3]	σ_b (MPa) [± 0.2]	WVP (g/msPa) x 10 ⁻¹⁰
TPS	22 \pm 1	26 ^a	2,4 ^a	7,0 \pm 0,6 ^b
SR25	38 \pm 2	30 ^a	3,1	4,6 \pm 0,3
SR50	25 \pm 1	28 ^a	2,5 ^a	6,8 \pm 0,9 ^b

Iguals letras en las mismas columnas indican que no existen diferencias significativas ($p > 0,5$).

3.3.5.2-e Propiedades de transporte

Con el objetivo de analizar las propiedades de transporte de las películas se evaluó la permeabilidad al vapor de agua (WVP). En la Tabla 3.10 se exponen los resultados obtenidos.

El valor de WVP para la matriz TPS resultó levemente mayor al obtenido para la matriz TPS80 (desarrollado con 20 % de glicerol, ver sección 3.3.1.2, Tabla 3.4), posiblemente como consecuencia del aumento en el contenido de glicerol el cual actúa como un plastificante muy sensible al agua.

En lo que respecta a los autoreforzados, la película SR25 presentó una disminución de ~ 34 % en WVP respecto de la matriz, mientras que SR50 no mostró diferencias significativas con respecto a TPS.

Considerando estos resultados, conjuntamente con los de las propiedades mecánicas, el material autoreforzado S-R25 es el que presenta las mejores propiedades desde el punto de vista de su aplicación en la industria de envases y/o alimentos. En contraste, el alto contenido de amilopectina que tiene el autoreforzado SR50, sumado al aglomeramiento de las nanopartículas, conduce a una película con un valor de permeabilidad al vapor de agua similar al obtenido para la matriz TPS. Es decir, el contenido de nanopartículas no alcanza a compensar el efecto del mayor contenido de amilopectina presente en SR50, por lo que no puede mejorarse la permeabilidad al vapor de agua.

Finalmente, de acuerdo a todos los resultados obtenidos se puede concluir que la adición de un 25 % de nano-micro partículas ricas en amilopectina obtenidas por molienda mecánica conducen a mejoras en las propiedades mecánicas y de transporte de las películas de almidón nativo, mientras la adición de un 50 % de nano-micro partículas produce aglomeración de las mismas y por ende películas con propiedades similares a las de la matriz.

Los resultados obtenidos en esta sección fueron publicados en un congreso internacional y dieron origen a un trabajo en proceso de escritura.

3.3.5.3 Películas autoreforzadas de almidón/PBAT

En la sección 3.3.4.1 de este capítulo se determinó, a partir la morfología de películas de PBAT/TPS, que existía una separación en fase de los materiales, aún con el uso de compatibilizantes. Según lo reportado en la literatura (Olivato, Marini y col. 2015), el agregado de nanocargas en películas de base PBAT/almidón mejora la compatibilidad entre ambos polímeros. Bajo este contexto, con el objetivo de mejorar la miscibilidad entre el almidón y el PBAT (polímero con mayores valores de módulo, tensión y deformación a rotura y biodegradable y menos susceptible al agua que el almidón), se propuso desarrollar un nuevo material autoreforzado de base PBAT y el autoreforzado formado por TPS conteniendo 0,6 % p/p (2,9 % con respecto a la matriz de almidón TPS) de nanopartículas de almidón obtenidas por radiación gamma a partir de una dispersión al 1 % (PBAT/SR al 70:30). Se evaluó la morfología y las propiedades fisicoquímicas del nuevo material y se los comparó con la película

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

de base PBAT/TPS (70:30) descrita en sección 3.3.4 Para hacer más sencilla la comparación, se colocaron algunos resultados ya descritos en sección 3.3.4.

3.3.5.3-a Morfología

En primer lugar, se estudió la morfología de las películas desarrolladas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 3.44 muestra las micrografías de superficie de fractura criogénica de la película matriz TPS/PBAT y de la película autoreforzada PBAT/SR.

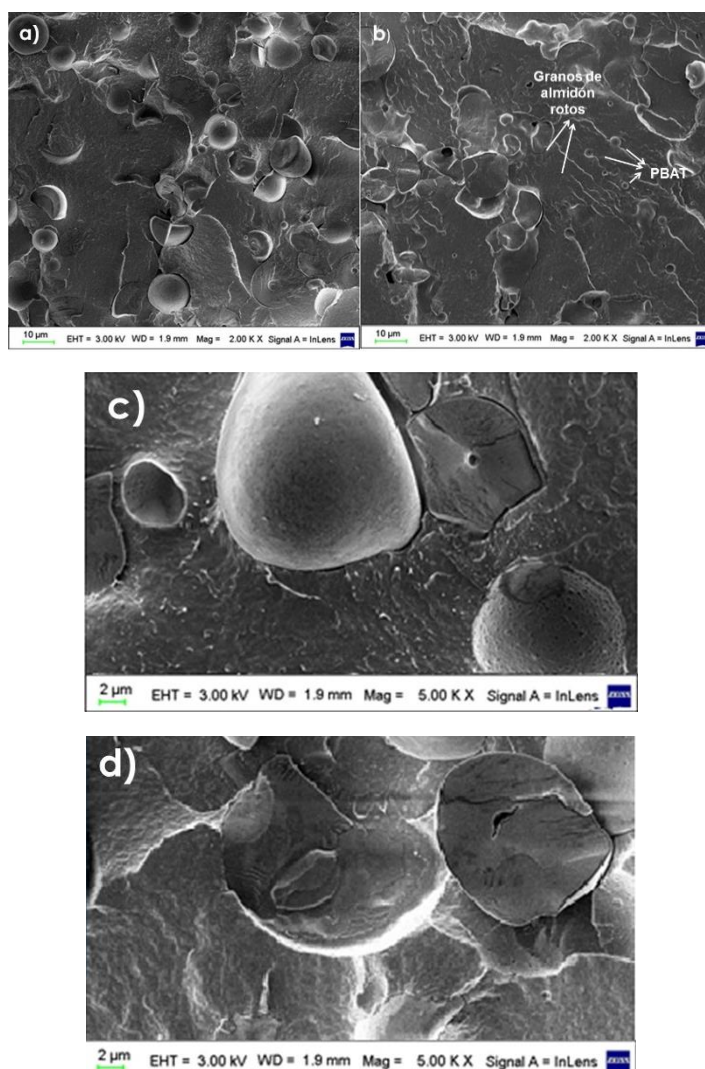


Figura 3.44. Micrografía de superficie de fractura criogénica de la matriz: a) y c) y del autoreforzado: b) y d).

Como se mostró en la sección 3.3.4.1, las películas elaboradas a partir de una mezcla 70/30 de PBAT y almidón presentaron una marcada separación de fase debido a la diferencia en la hidrofobicidad entre ambos polímeros (Figura 3.44a y Figura 3.44c). Con el agregado de las nanopartículas, las superficies de fractura mostraron mayoritariamente granos rotos de almidón, junto con granos de PBAT similares a los obtenidos en el material matriz (Figura 3.44b y 3.44c). A pesar de la disminución de granos enteros de almidón, la presencia de granos rotos demuestra que este material no fue completamente gelatinizado. En consecuencia, no se logra observar una fase termoplástica co-continua con el PBAT. La presencia de mayor cantidad de granos rotos y una disminución del número de granos que se observan por unidad de área, sugieren que la presencia de las nanopartículas facilitó el proceso de gelatinización del almidón dado que éste comienza por un proceso de disrupción del grano.

3.3.5.3-b FTIR.

La Figura 3.45A muestra los espectros ATR/FTIR para la matriz, el autoreforzado y las nanopartículas de almidón utilizadas. Las películas presentaron espectros con las siguientes bandas características: alrededor de 3300 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento de los grupos OH, dos bandas entre 2950 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} , asociadas con el estiramiento asimétrico y simétrico de C-H en el grupo metilo ($-\text{CH}_2-$), respectivamente, en $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$ debido al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) en el grupo ester, en $\sim 1263\text{ cm}^{-1}$ asociada con los grupos C-O, en 1020 cm^{-1} el estiramiento debido a la presencia de anillos de benceno sustituidos, y una banda a 720 cm^{-1} representando los grupos metilenos adyacentes ($-\text{CH}_2-$) (Kijchavengkul, Auras y col. 2008). Con el objetivo de mostrar el efecto de la incorporación de las nanopartículas en la matriz, se amplificó la zona alrededor de 2900 cm^{-1} (Figura 3.45B). La matriz presentó las bandas asociadas con el estiramiento asimétrico y simétrico de C-H en el grupo CH_2 en $\sim 2917\text{ cm}^{-1}$ y 2850 cm^{-1} , respectivamente. En la película autoreforzada estas bandas se ensancharon y se desplazaron hacia mayor número de onda (alrededor de 2948 cm^{-1} y 2884 cm^{-1}). Teniendo en cuenta el espectro de las nanopartículas en esta zona, donde se observan dos bandas anchas en un número de onda similar al correspondiente material autoreforzado, es posible concluir que las nanopartículas tuvieron una buena interacción con la matriz PBAT/almidón durante el proceso de extrusión.

Por otro lado, si se compara la intensidad de la banda en 3300 cm^{-1} con la de la banda del grupo aromático, alrededor de 2900 cm^{-1} , la relación entre ambas (I_{3300}/I_{2900}) resulta mayor para el autoreforzado ($I_{3300}/I_{2900} = 0,9$) respecto de la matriz ($I_{3300}/I_{2900} = 0,8$). Este resultado indica la presencia de una mayor cantidad de grupos OH en el autoreforzado. El mismo análisis puede realizarse con la relación de intensidades entre las bandas 1715 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} , que mostró una mayor cantidad de grupos carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) en el material autoreforzado.

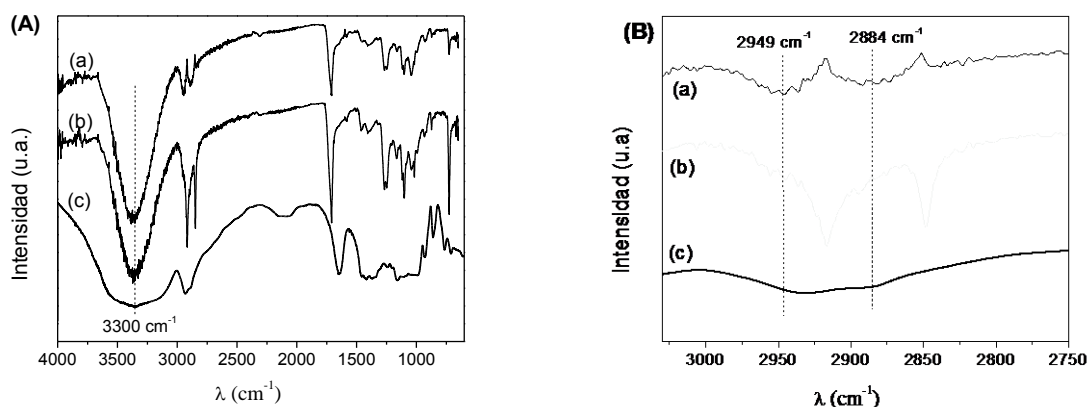


Figura 3.45. ATR/FTIR de a) PBAT/SR, b) PBAT/TPS y c) nanopartículas: (A) en el rango de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , (B) en el rango de 3030 cm^{-1} hasta 2750 cm^{-1} .

3.3.5.3-c Propiedades térmicas.

La mejora en la gelatinización del material autoreforzado se vio también reflejada en los estudios de DTA, donde se puede observar que el agregado de las nanopartículas provocó una disminución en la temperatura del pico correspondiente al proceso de gelatinización (Figura 3.46A), indicando que se necesita menos energía para completar dicho proceso.

La Figura 3.46B muestra las curvas DTA en el rango de temperatura correspondiente a la degradación de los materiales. Ambas películas presentaron tres picos endotérmicos. En la matriz, estos picos se ubicaron alrededor de los $306\text{ }^{\circ}\text{C}$, $323\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $405\text{ }^{\circ}\text{C}$, relacionados con la degradación de la amilosa y la amilopectina (como se observó en las secciones anteriores) y con el PBAT (Chiangga, Suwannasopon y col. 2012), respectivamente. La incorporación de nanopartículas no afectó la degradación del PBAT; sin embargo, en PBAT/SR se observó un

corrimiento hacia mayores temperaturas de la temperatura correspondiente a la degradación de la amilosa ($\sim 314\text{ }^{\circ}\text{C}$), demostrando una interacción entre las nanopartículas y la amilosa.

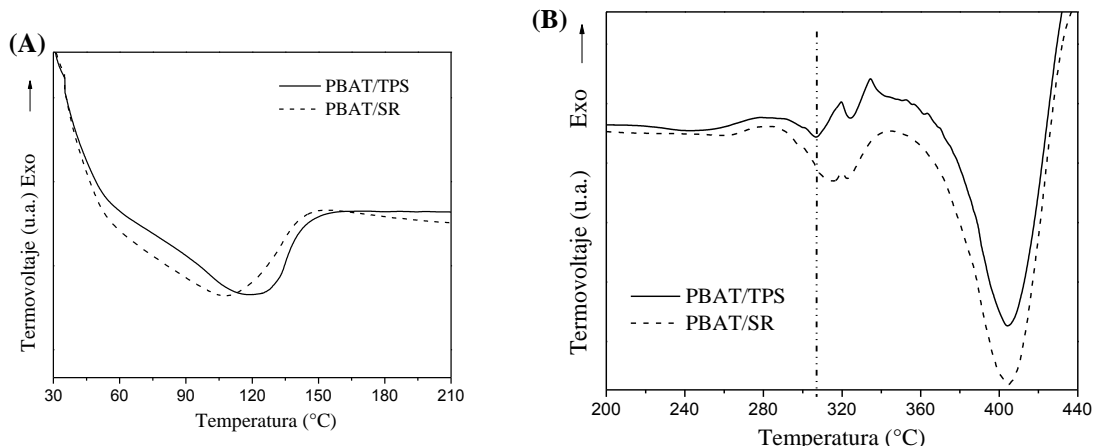


Figura 3.46. Análisis térmico diferencial para la matriz y el autoreforzado: A) entre 30 °C y 210 °C, B) desde 200 °C hasta 440 °C.

Con el objetivo de estudiar la estabilidad térmica de las películas, se realizó el análisis termogravimétrico de las dos películas desarrolladas (Figura 3.47). Los termogramas exhibieron tres procesos de degradación en ambos casos. El primero ocurre en un rango de temperatura entre 100 °C y 270 °C, como se discutió en resultados anteriores, y corresponde a la evaporación de agua, la degradación del glicerol y, en este caso, también a la descomposición de grupos carbonilos presentes en el PBAT. El material autoreforzado presentó una mayor pérdida de masa en esta zona, posiblemente debido al alto número de grupos OH introducidos por las nanopartículas y al aumento en el número de grupos carbonilos, como se observó en el espectro FTIR.

El segundo proceso de degradación (280-340 °C) corresponde a la descomposición del almidón y la tercera caída de masa, en el rango 355-440 °C, está relacionada con la descomposición del PBAT (García, Grossmann y col. 2014). La adición de nanopartículas parece no modificar significativamente la degradación del PBAT, concordando con los resultados de DTA. Finalmente, es importante notar que los resultados de TGA indican que tanto

la matriz como el autoreforzado son estables térmicamente hasta temperaturas alrededor de 280 °C.

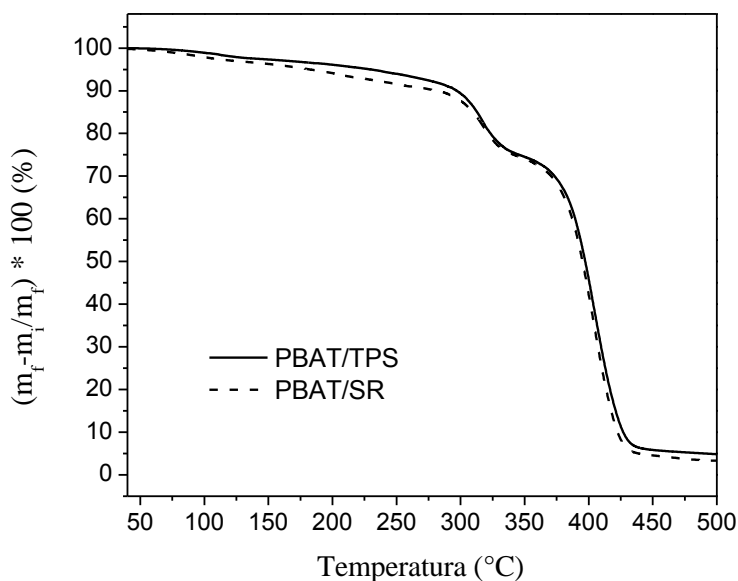


Figura 3.47. Análisis termogravimétrico para la matriz y el autoreforzado.

Con la idea de seguir estudiando las interacciones de las nanopartículas con la matriz, se realizaron ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido para la matriz y los autoreforzados (Figura 3.48). Ambas películas mostraron tres transiciones: la primera alrededor de -34 °C, se asocia a una transición vítrea, mientras que la segunda (~ 51 °C) y la tercera transición (~ 143 °C para la matriz y ~ 117 °C para el autoreforzado), aparecen como picos endotérmicos y son asociados a fusiones de los materiales. Como se explicó en la sección 1.1.4.1 del capítulo 1, el PBAT consiste en dos unidades repetitivas: un segmento rígido de butileno tereftalato (BT) y un segmento blando de butileno adipato (BA). El PBAT nativo presenta dos temperaturas de transición vítrea (T_g), una alrededor de los -20 °C, relacionada con el movimiento del segmento flexible BA y otra en aproximadamente 62 °C, que corresponde a la relajación del segmento rígido BT (Mohanty and Nayak 2009). En general, esta última transición no es posible detectarla a través de un ensayo de DSC. Según la literatura, la transición relacionada al movimiento de BA se observa a una temperatura alrededor de -39 °C en mezclas de PBAT y almidón (Nayak 2010). Por ende, el pico alrededor de -34 °C observado para ambas películas (Figura 3.48)

corresponde a la temperatura de transición vítrea del segmento BA. La similitud de los valores de T_g obtenidos para la matriz y el autoreforzado confirma que las nanopartículas no alteraron las interacciones presentes, al menos, con respecto a la fase amorfa de BA.

Los otros dos picos observados en las curvas DSC representan dos temperaturas de fusión, T_{m1} y T_{m2} , asociadas con la estructura cristalina del PBAT formada por la cristalización mixta de las unidades BT y BA, respectivamente (Al-Itry, Lamnawar y col. 2015). La primera fusión observada, correspondiente al pico endotérmico más pequeño, está relacionada con la formación de una red cristalina conteniendo principalmente unidades BA. La temperatura de este proceso no se modificó con la adición de nanopartículas. El segundo pico corresponde a la fusión de cristales relacionados con el segmento más rígido del PBAT, el BT. El material autoreforzado mostró un desplazamiento de T_{m2} hacia menores temperaturas (aprox. 26 °C). Los resultados de

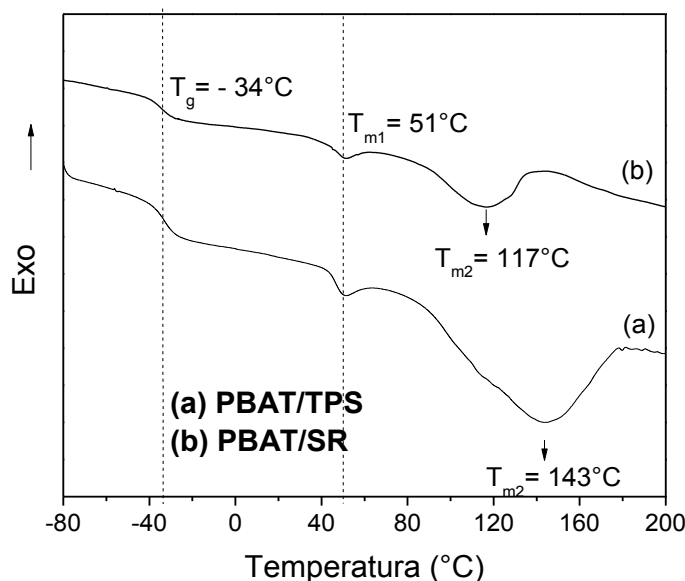


Figura 3.48. Termogramas DSC: (a) película matriz (PBAT/TPS) , (b) película autoreforzada (PBAT/SR).

las temperaturas de fusión de ambos segmentos del PBAT obtenidos para el autoreforzado, indicarían que el agregado de nanopartículas modifica la interacción sólo de la parte BT del PBAT con el almidón. La carga puede promover la formación de cristales imperfectos de este segmento conduciendo a menores temperaturas de fusión del autoreforzado, así como también, es posible que la presencia de nanopartículas generen un mayor impedimento

estérico y reducan la capacidad de las cadenas poliméricas de transportarse durante la cristalización (Fukushima, Wu y col. 2012, García, Lamanna y col. 2012, Morales, Candal y col. 2015).

3.3.5.3-d Propiedades Mecánicas

Con el objetivo de estudiar las propiedades mecánicas de las películas se realizaron ensayos dinámicos y de tensión uniaxial. La Figura 3.49 muestra las curvas de la dependencia de la tangente de pérdida ($\tan \delta$) con la temperatura para las películas desarrolladas. Se pueden observar tres transiciones en todos los casos, una muy suave y otras dos con picos bien marcados. En la Tabla 3.11 se reportan los valores de temperatura correspondiente a cada pico de transición observada. La primera (T_1), relacionada con la transición vítrea del segmento flexible del PBAT (BA) (Olivato, Grossmann y col. 2012), resultó aproximadamente en $-32\text{ }^\circ\text{C}$ tanto para la matriz como para el autoreforzado; sin embargo, se observó un incremento en la intensidad de este pico para el material PBAT/SR. Como se observó en las micrografías SEM, con la incorporación de nano partículas se redujo el número de granos enteros de almidón, lo que condujo a un aumento en el área interfacial debido al menor tamaño de grano. Por ende, la intensidad de las fricciones internas involucradas en esta transición aumentó. La transición ancha y de baja intensidad, observada alrededor de $50\text{ }^\circ\text{C}$, está asociada con la transición de la fase rica en almidón (T_2) (Famá, Rojo y col. 2012). El material autoreforzado presentó un corrimiento hacia menores temperaturas en esta transición. Este comportamiento es debido a que las nanopartículas contribuyeron al proceso de gelatinización del almidón durante la extrusión (como se mostró en los resultados de SEM y DTA); de esta manera, se tiene más agua (Tabla 3.12) y contenido de glicerol en el autoreforzado en la fase rica del almidón comparado con la matriz. Además, el acercamiento de la transición del almidón hacia la transición correspondiente a la fase blanda del PBAT acuerda con la idea de que las nanopartículas ayudan a mejorar la compatibilidad entre el almidón y el PBAT.

La última transición observada en las curvas de $\tan \delta$ está relacionada con el segmento rígido del PBAT (BT) (T_3) (Olivato, Grossmann y col. 2012). El pico correspondiente a esta transición para el material autoreforzado resultó más ancho y se desplazó hacia mayores temperaturas, respecto a la matriz. Teniendo en cuenta los resultados de DSC, donde se observó que las

nanopartículas influyen en la fusión de los cristales BT, era esperable que las nanopartículas también afecten la parte amorfa de esta estructura. Por lo tanto, considerando los resultados de DSC y DMTA, se puede inferir que las nanopartículas no solo interactuaron con la amilosa (como se vio en resultados DTA), sino que también modificaron el segmento rígido del PBAT.

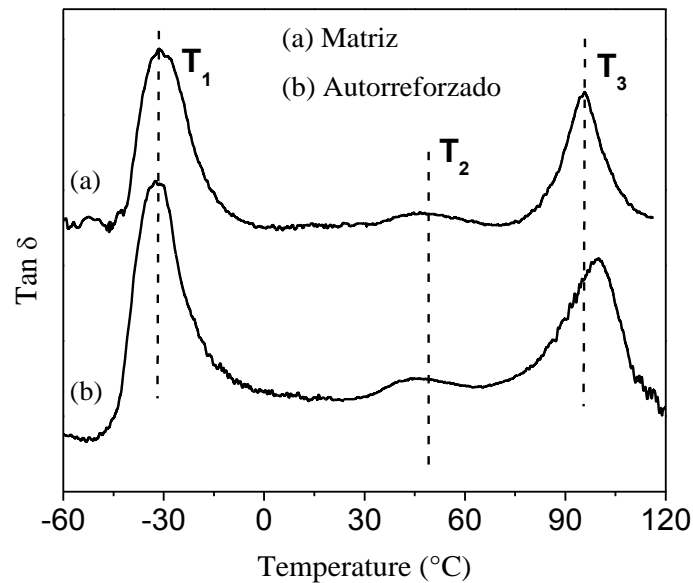


Figura 3.49. Tangente de pérdida en función de la temperatura para la matriz y el autorreforzado.

En la Tabla 3.11 se describen los parámetros obtenidos a partir del ensayo de tensión uniaxial: módulo de Young (E), tensión a rotura (σ_R) y deformación a rotura (ϵ_R). En los materiales autorreforzados se exhibe una tendencia al aumento en E y σ_R , mientras que en la deformación a rotura se observó una leve disminución respecto a la matriz. Este comportamiento puede atribuirse a la disminución del tamaño de grano de almidón en el material autorreforzado, lo que conduce a una mejora en la compatibilidad entre ambos polímeros. El aumento en el módulo de Young y en la tensión a rotura ha sido observado por otros autores en mezclas de PBAT/almidón con agregado de nanopartículas (Nayak 2010, Olivato, Marini y col. 2015). Nayak y col. (2010) investigaron el efecto de varios porcentajes en peso de nanoarcilla en mezclas de PBAT/almidón, demostrando que un 3 % de adición de nanocarga introduce una mejora en las propiedades mecánicas. Estos autores también atribuyen el aumento en el módulo y tensión a rotura a la disminución del tamaño de grano del almidón con la incorporación de

nanocarga, lo que conduce a una mayor área de superficie del almidón en contacto con el PBAT.

El aumento en el módulo y la tensión y la disminución en la deformación a rotura muestra los dos posibles efectos del uso de las nanopartículas: además de la importancia de agregar nanopartículas para mejorar la compatibilidad entre el almidón y el PBAT, las nanopartículas contribuyen a reforzar el material.

Tabla 3.11. Módulo de Young (E), tensión a rotura (σ_R), deformación a rotura ϵ_R y parámetros mecánicos dinámicos, T_1 , T_2 T_3 .

Sistema	E (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)
PBAT/TPS	65 ± 5	9 ± 1 ^a	295 ± 19 ^b	- 32 ± 1 ^c	- 49 ± 1	96 ± 1
PBAT/SR	79 ± 6	11 ± 1 ^a	284 ± 12 ^b	- 32 ± 1 ^c	- 46 ± 1	100 ± 1

3.3.5.3-e Angulo de contacto

A fin de evaluar la hidrofobicidad de las películas se midió el ángulo de contacto (θ) entre una gota de agua destilada (2 μ l) y la superficie de cada material (Figura 3.50 y Tabla 3.12). La adición de nanopartículas de almidón disminuyó el ángulo de contacto (aproximadamente un 20 %) de las películas, indicando un material menos hidrofóbico. Este comportamiento era esperable teniendo en cuenta la hidrofiliidad de las nanopartículas de almidón que condujo al material autoreforzado a una etapa más avanzada en el proceso de gelatinización (como se vió en SEM y DTA) y a un aumento en el número de grupos carbonilos libres (como se mostró en FTIR). La mayor hidrofiliidad en el autoreforzado es consistente con el aumento observado en el contenido de humedad de este material (Tabla 3.12).

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

Estos resultados muestran que si bien el bajísimo porcentaje de nanopartículas adicionadas mejora la compatibilidad, empeora una de las propiedades que se deseaba mejorar como es la hidrofobicidad.

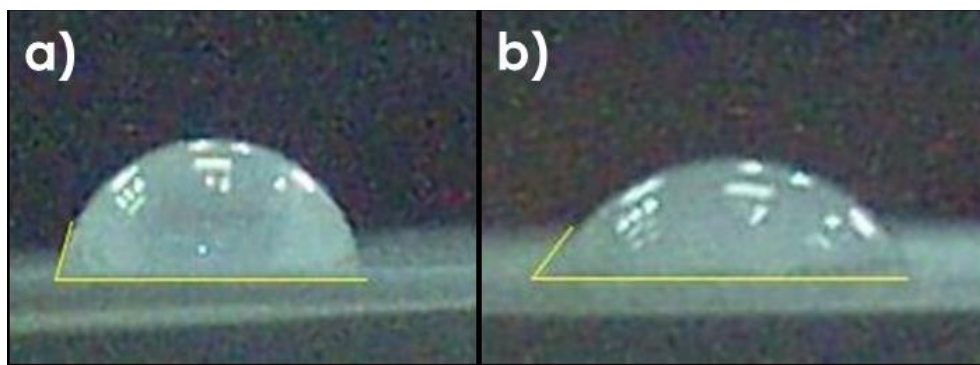


Figura 3.50. Angulo de contacto de a) PBAT/TPS y b) PBAT/SR.

Tabla 3.12. Angulo de contacto (θ) y contenido de humedad (CH) de las películas PBAT/TPS y PBAT/SR

Sistema	θ ($^{\circ}$)	CH (%)
PBAT/TPS	72.6 ± 1.4	10.0 ± 0.3
PBAT/SR	57.4 ± 1.8	12.1 ± 0.2

3.3.5.3-f Biodegradabilidad

Teniendo en cuenta la aplicación de las películas como materiales biodegradables, se estudió la biodegradación de las películas en suelo. La Figura 3.51 muestra la apariencia macroscópica de las películas como función del tiempo de entierro en un compost vegetal. El material autoreforzado presentó un deterioro más rápido que la matriz, en el tiempo de ensayo, indicando que la incorporación de nanopartículas conduce a una mejora en la biodegradabilidad de las películas. Como puede verse, en el sexto día de entierro el

Nanocompuestos de base almidón con aplicaciones en envases biodegradables

autoreforzado experimentó leves cambios en su tonalidad y algunos signos de deterioro, mostrando el comienzo de su degradación. Este resultado concuerda con el obtenido usando montmorillonita (nanoarcilla hidrofílica) como carga en compuestos de matriz PBAT (Mohanty and Kumar Nayak 2012) y de matriz PBAT/TPS (Someya, Kondo y col. 2007). Durante el proceso de biodegradación en suelo, la difusión del agua dentro de la muestra polimérica provoca un mayor ataque de los microorganismos, mejorando la degradación.

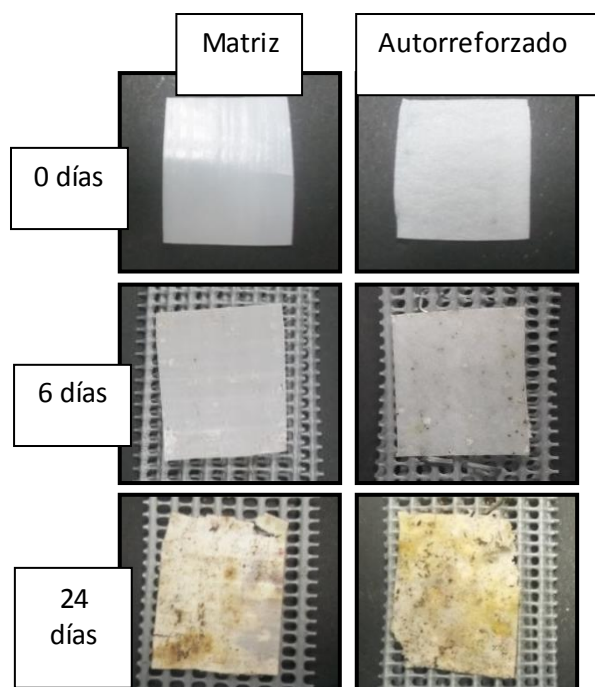


Figura 3.51. Apariencia macroscópica de la biodegradación en suelo de las películas.

Las películas autoreforzadas presentaron un mayor contenido de humedad (Tabla 3.12), aumentando la posibilidad del crecimiento microbiano. Finalmente, la descomposición de ambos, matriz y autoreforzado, es notoria y con un gran grado de avance luego de 24 días de entierro. En síntesis, la incorporación de nanopartículas trae ventajas y desventajas habiendo generado ó no un material mas competitivo dependiendo de la aplicación que se busque

Los resultados obtenidos en esta sección dieron lugar a la publicación de un trabajo en una revista científica internacional con referato y a la divulgación en tres congresos internacionales y en un congreso nacional.

4.1. REFERENCIAS

- Al-Itry, R., K. Lamnawar, A. Maazouz, N. Billon and C. Combeaud (2015). "Effect of the simultaneous biaxial stretching on the structural and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends at rubbery state." *European Polymer Journal* **68**: 288-301.
- Ayoub, A. and C. Bliard (2003). "Cationisation of Glycerol Plasticised Wheat Starch under Microhydric Molten Conditions." *Starch - Stärke* **55**(7): 297-303.
- Bahrani, S. A., C. Loisel, S. A. Rezzoug, S. Cohendoz, A. Buleon and Z. Maache-Rezzoug (2017). "Physicochemical and crystalline properties of standard maize starch hydrothermally treated by direct steaming." *Carbohydr Polym* **157**: 380-390.
- Bao, J., Z. Ao and J.-I. Jane (2005). "Characterization of Physical Properties of Flour and Starch Obtained from Gamma-Irradiated White Rice." *Starch - Stärke* **57**(10): 480-487.
- Basiak, E., A. Lenart and F. Debeaufort (2017). "Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films." *International Journal of Biological Macromolecules* **98**: 348-356.
- Basiak, E., A. Lenart and F. Debeaufort (2018). "How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films." *Polymers* **10**(4): 412.
- Battegazzore, D., S. Bocchini, G. Nicola, E. Martini and A. Frache (2015). "Isosorbide, a green plasticizer for thermoplastic starch that does not retrograde." *Carbohydr Polym* **119**: 78-84.
- Ben Bettaïeb, N., M. T. Jerbi and D. Ghorbel (2014). "Gamma radiation influences pasting, thermal and structural properties of corn starch." *Radiation Physics and Chemistry* **103**: 1-8.
- Bertuzzi, M. A., M. Armada and J. C. Gottifredi (2007). "Physicochemical characterization of starch based films." *Journal of Food Engineering* **82**(1): 17-25.
- Buléon, A., P. Colonna, V. Planchot and S. Ball (1998). "Starch granules: structure and biosynthesis." *International Journal of Biological Macromolecules* **23**(2): 85-112.
- Buléon, A., G. Véronèse and J.-L. Putaux (2007). "Self-Association and Crystallization of Amylose." *Australian Journal of Chemistry* **60**(10): 706-718.
- Cano, A., A. Jiménez, M. Cháfer, C. González and A. Chiralt (2014). "Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties." *Carbohydrate Polymers* **111**: 543-555.
- Ceballos, H., T. Sánchez, N. Morante, M. Fregene, D. Dufour, A. M. Smith, K. Denyer, J. C. Pérez, F. Calle and C. Mestres (2007). "Discovery of an amylose-free starch mutant in cassava (*Manihot esculenta* Crantz)." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**(18): 7469-7476.
- Chen, Y., S. Huang, Z. Tang, X. Chen and Z. Zhang (2011). "Structural changes of cassava starch granules hydrolyzed by a mixture of α -amylase and glucoamylase." *Carbohydrate Polymers* **85**(1): 272-275.
- Chiangga, S., S. Suwannasopon and N. Trivijitkasem (2012). *Thermal degradation of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/starch blends*.
- Choi, S.-G. and W. L. Kerr (2003). "¹H NMR studies of molecular mobility in wheat starch." *Food Research International* **36**(4): 341-348.

- Chung, H. J. and Q. Liu (2009). "Effect of gamma irradiation on molecular structure and physicochemical properties of corn starch." J Food Sci **74**(5): C353-361.
- Dai, L., C. Qiu, L. Xiong and Q. Sun (2015). "Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles." Food Chemistry **174**: 82-88.
- Fama, L., A. M. B. Bittante, P. J. Sobral, S. Goyanes and L. N. Gerschenson (2010). "Garlic powder and wheat bran as fillers: Their effect on the physicochemical properties of edible biocomposites." Materials Science and Engineering: C **30**(6): 853-859.
- Famá, L., P. G. Rojo, C. Bernal and S. Goyanes (2012). "Biodegradable starch based nanocomposites with low water vapor permeability and high storage modulus." Carbohydrate polymers **87**(3): 1989-1993.
- Felix Manoel, A., P. Claro, L. Henrique Capparelli Mattoso, J. M. Marconcini and G. Mantovani (2017). Thermoplastic Waxy Starch Films Processed by Extrusion and Pressing: Effect of Glycerol and Water Concentration.
- Ferrini, L. M. K., T. S. Rocha, I. M. Demiate and C. M. L. Franco (2008). "Effect of Acid-Methanol Treatment on the Physicochemical and Structural Characteristics of Cassava and Maize Starches." Starch - Stärke **60**(8): 417-425.
- Forsell, P. M., S. H. D. Hulleman, P. J. Myllärinen, G. K. Moates and R. Parker (1999). "Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches." Carbohydrate Polymers **39**(1): 43-51.
- Fredriksson, H., J. Silverio, R. Andersson, A. C. Eliasson and P. Åman (1998). "The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches." Carbohydrate Polymers **35**(3): 119-134.
- Fukushima, K., M.-H. Wu, S. Bocchini, A. Rasyida and M.-C. Yang (2012). "PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications." Materials Science and Engineering: C **32**(6): 1331-1351.
- García, N. L., L. Famá, A. Dufresne, M. Aranguren and S. Goyanes (2009). "A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches." Food Research International **42**(8): 976-982.
- García, N. L., M. Lamanna, N. D'Accorso, A. Dufresne, M. Aranguren and S. Goyanes (2012). "Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals." Polymer Degradation and Stability **97**(10): 2021-2026.
- García, N. L., L. Ribba, A. Dufresne, M. Aranguren and S. Goyanes (2011). "Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals." Carbohydrate Polymers **84**(1): 203-210.
- García, N. L., L. Ribba, A. Dufresne, M. I. Aranguren and S. Goyanes (2009). "Physico-Mechanical Properties of Biodegradable Starch Nanocomposites." Macromolecular Materials and Engineering **294**(3): 169-177.
- García, P. S., M. V. E. Grossmann, M. A. Shirai, M. M. Lazaretti, F. Yamashita, C. M. O. Muller and S. Mali (2014). "Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films." Industrial Crops and Products **52**: 305-312.

- Ghanbarzadeh, B., H. Almasi and A. A. Entezami (2010). "Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films." Innovative Food Science & Emerging Technologies **11**(4): 697-702.
- Ghanbarzadeh, B., H. Almasi and A. A. Entezami (2011). "Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose." Industrial Crops and Products **33**(1): 229-235.
- Gudmundsson, M. (1994). "Retrogradation of starch and the role of its components." Thermochimica Acta **246**(2): 329-341.
- Gutiérrez, T. J., N. J. Morales, E. Pérez, M. S. Tapia and L. Famá (2015). "Physico-chemical properties of edible films derived from native and phosphated cush-cush yam and cassava starches." Food Packaging and Shelf Life **3**: 1-8.
- Guz, L., L. Fama, R. Candal and S. Goyanes (2017). "Size effect of ZnO nanorods on physicochemical properties of plasticized starch composites." Carbohydr Polym **157**: 1611-1619.
- Holser, R. A. (2008). "Thermal analysis of glycerol citrate/starch blends." Journal of Applied Polymer Science **110**(3): 1498-1501.
- Hoover, R. (2000). "ACID-TREATED STARCHES." Food Reviews International **16**(3): 369-392.
- Hornung, P. S., S. Ávila, K. Masisi, L. N. Malunga, M. Lazzarotto, E. Schnitzler, R. H. Ribani and T. Beta (2018). "Green Development of Biodegradable Films Based on Native Yam (Dioscoreaceae) Starch Mixtures." Starch - Stärke **70**(5-6): 1700234.
- Hu, G., J. Chen and J. Gao (2009). "Preparation and characteristics of oxidized potato starch films." Carbohydrate Polymers **76**(2): 291-298.
- Huang, Z.-Q., J.-P. Lu, X.-H. Li and Z.-F. Tong (2007). "Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch." Carbohydrate Polymers **68**(1): 128-135.
- Ji, Z., L. Yu, H. Liu, X. Bao, Y. Wang and L. Chen (2017). "Effect of pressure with shear stress on gelatinization of starches with different amylose/amylopectin ratios." Food Hydrocolloids **72**: 331-337.
- Kijchavengkul, T., R. Auras and M. Rubino (2008). "Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC." Polymer Testing **27**(1): 55-60.
- Krueger, B. R. (1987). "Differential scanning calorimetry of raw and annealed starch isolated from normal and mutant maize genotypes." Cereal chemistry **v. 64**(no. 3): pp. 187-180-1987 v.1964 no.1983.
- Krumova, M., D. López, R. Benavente, C. Mijangos and J. M. Pereña (2000). "Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol)." Polymer **41**(26): 9265-9272.
- Kumar, A. P. and R. P. Singh (2008). "Biocomposites of cellulose reinforced starch: Improvement of properties by photo-induced crosslinking." Bioresource Technology **99**(18): 8803-8809.
- Kumar, M., S. Mohanty, S. K. Nayak and M. Rahail Parvaiz (2010). "Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites." Bioresource Technology **101**(21): 8406-8415.
- Lai, L. and J. Kokini (1991). "Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion.(A review)." Biotechnology progress **7**(3): 251-266.

- Lamanna, M., N. J. Morales, N. L. García and S. Goyanes (2013). "Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation: Potential application as starch matrix filler." Carbohydrate Polymers **97**(1): 90-97.
- Lan, C., L. Yu, P. Chen, L. Chen, W. Zou, G. Simon and X. Zhang (2010). "Design, Preparation and Characterization of Self-Reinforced Starch Films through Chemical Modification." Macromolecular Materials and Engineering **295**(11): 1025-1030.
- Laohakunjit, N. and A. Noomhorm (2004). "Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film." Starch - Stärke **56**(8): 348-356.
- Lara, S. C. and F. Salcedo (2016). "Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol/water ratios." Carbohydr Polym **151**: 206-212.
- LEUNG, H. K., M. P. STEINBERG, L. S. WEI and A. I. NELSON (1976). "WATER BINDING OF MACROMOLECULES DETERMINED BY PULSED NMR." Journal of Food Science **41**(2): 297-300.
- Li, M., P. Liu, W. Zou, L. Yu, F. Xie, H. Pu, H. Liu and L. Chen (2011). "Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents." Journal of Food Engineering **106**(1): 95-101.
- Li, X., C. Qiu, N. Ji, C. Sun, L. Xiong and Q. Sun (2015). "Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films." Carbohydrate Polymers **121**: 155-162.
- Li, J., L. Lai, L. Wu, S. Severtson and W.-J. Wang (2018). Enhancement of Water Vapor Barrier Properties of Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Films with Highly Oriented Organomontmorillonite.
- Liu, D., Q. Wu, H. Chen and P. R. Chang (2009). "Transitional properties of starch colloid with particle size reduction from micro- to nanometer." Journal of Colloid and Interface Science **339**(1): 117-124.
- Liu, H., F. Xie, L. Yu, L. Chen and L. Li (2009). "Thermal processing of starch-based polymers." Progress in Polymer Science **34**(12): 1348-1368.
- Luchese, C. L., J. M. Frick, V. L. Patzer, J. C. Spada and I. C. Tessaro (2015). "Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch." Food Hydrocolloids **45**: 203-210.
- Ma, X., P. R. Chang, J. Yu and M. Stumborg (2009). "Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites." Carbohydrate Polymers **75**(1): 1-8.
- Madrigal, L., A. J. Sandoval and A. J. Müller (2011). "Effects of corn oil on glass transition temperatures of cassava starch." Carbohydrate Polymers **85**(4): 875-884.
- Maiti, S., D. Ray and D. Mitra (2012). "Role of Crosslinker on the Biodegradation Behavior of Starch/Polyvinylalcohol Blend Films." Journal of Polymers and the Environment **20**(3): 749-759.
- Mali, S., M. V. E. Grossmann, M. A. García, M. N. Martino and N. E. Zaritzky (2006). "Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources." Journal of Food Engineering **75**(4): 453-460.

- Mathew, A. P. and A. Dufresne (2002). "Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties." Biomacromolecules **3**(5): 1101-1108.
- Mohanty, S. and S. Kumar Nayak (2012). Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with organically modified nanoclays.
- Mohanty, S. and S. K. Nayak (2009). "Starch based biodegradable PBAT nanocomposites: Effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability behavior." International Journal of Plastics Technology **13**(2): 163-185.
- Mohanty, S. and S. K. Nayak (2010). "Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with organically modified nanoclays." International Journal of Plastics Technology **14**(2): 192-212.
- Morales, N. J., R. Candal, L. Famá, S. Goyanes and G. H. Rubiolo (2015). "Improving the physical properties of starch using a new kind of water dispersible nano-hybrid reinforcement." Carbohydrate polymers **127**: 291-299.
- Nayak, S. K. (2010). "Biodegradable PBAT/Starch Nanocomposites." Polymer-Plastics Technology and Engineering **49**(14): 1406-1418.
- Olivato, J. B., M. V. E. Grossmann, A. P. Bilck and F. Yamashita (2012). "Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films." Carbohydrate Polymers **90**(1): 159-164.
- Olivato, J. B., J. Marini, E. Pollet, F. Yamashita, M. V. E. Grossmann and L. Avérous (2015). "Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay." Carbohydrate Polymers **118**: 250-256.
- Olivato, J. B., C. M. O. Müller, G. M. Carvalho, F. Yamashita and M. V. E. Grossmann (2014). "Physical and structural characterisation of starch/polyester blends with tartaric acid." Materials Science and Engineering: C **39**: 35-39.
- Olsson, E., M. S. Hedenqvist, C. Johansson and L. Järnström (2013). "Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films." Carbohydrate Polymers **94**(2): 765-772.
- Olsson, E., C. Menzel, C. Johansson, R. Andersson, K. Koch and L. Jarnstrom (2013). "The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid." Carbohydr Polym **98**(2): 1505-1513.
- Othman, Z., O. Hassan and K. Hashim (2015). "Physicochemical and thermal properties of gamma-irradiated sago (Metroxylon sagu) starch." Radiation Physics and Chemistry **109**: 48-53.
- Paes, S. S., I. Yakimets and J. R. Mitchell (2008). "Influence of gelatinization process on functional properties of cassava starch films." Food Hydrocolloids **22**(5): 788-797.
- Reddy, N. and Y. Yang (2010). "Citric acid cross-linking of starch films." Food Chemistry **118**(3): 702-711.
- Rindlav-Westling, A. s., M. Stading, A.-M. Hermansson and P. Gatenholm (1998). "Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films." Carbohydrate Polymers **36**(2): 217-224.

- Rodríguez-Castellanos, W., F. Martínez-Bustos, D. Rodrigue and M. Trujillo-Barragán (2015). "Extrusion blow molding of a starch–gelatin polymer matrix reinforced with cellulose." European Polymer Journal **73**: 335-343.
- Santana, J. S., É. K. de Carvalho Costa, P. R. Rodrigues, P. R. C. Correia, R. S. Cruz and J. I. Druzian (2019). "Morphological, barrier, and mechanical properties of cassava starch films reinforced with cellulose and starch nanoparticles." Journal of Applied Polymer Science **136**(4): 47001.
- Sasaki, T., T. Yasui and J. Matsuki (2000). Effect of Amylose Content on Gelatinization, Retrogradation, and Pasting Properties of Starches from Waxy and Nonwaxy Wheat and Their F1 Seeds.
- Shi, R., Z. Zhang, Q. Liu, Y. Han, L. Zhang, D. Chen and W. Tian (2007). "Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending." Carbohydrate Polymers **69**(4): 748-755.
- Singh, N., J. Singh, L. Kaur, N. S. Sodhi and B. S. Gill (2003). "Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources." Food chemistry **81**(2): 219-231.
- Someya, Y., N. Kondo and M. Shibata (2007). "Biodegradation of poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate)/layered-silicate nanocomposites." Journal of Applied Polymer Science **106**(2): 730-736.
- Spychaj, T., K. Wilpiszewska and M. Zdanowicz (2013). "Medium and high substituted carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application." Starch - Stärke **65**(1-2): 22-33.
- Stagner, J. A., V. D. Alves and R. Narayan (2012). "Application and performance of maleated thermoplastic starch–poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends for films." Journal of Applied Polymer Science **126**(S1): E135-E142.
- Tan, X., B. Gu, X. Li, C. Xie, L. Chen and B. Zhang (2017). "Effect of growth period on the multi-scale structure and physicochemical properties of cassava starch." International Journal of Biological Macromolecules **101**: 9-15.
- Tatongjai, J. and N. Lumdubwong (2010). "Physicochemical properties and textile utilization of low- and moderate-substituted carboxymethyl rice starches with various amylose content." Carbohydrate Polymers **81**(2): 377-384.
- Teixeira, E. d. M., D. Pasquini, A. A. S. Curvelo, E. Corradini, M. N. Belgacem and A. Dufresne (2009). "Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch." Carbohydrate Polymers **78**(3): 422-431.
- Tester, R. F. and W. R. Morrison (1990). "Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids." Cereal chemistry. **67**(6): 551-557.
- van Soest, J. J., S. Hulleman, D. De Wit and J. Vliegenthart (1996). "Crystallinity in starch bioplastics." Industrial Crops and Products **5**(1): 11-22.
- van Soest, J. J. G., S. H. D. Hulleman, D. de Wit and J. F. G. Vliegenthart (1996). "Crystallinity in starch bioplastics." Industrial Crops and Products **5**(1): 11-22.
- Vernon-Parry, K. D. (2000). "Scanning electron microscopy: an introduction." III-Vs Review **13**(4): 40-44.

- Vu, H. P. N. and N. Lumdubwong (2016). "Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers." Carbohydrate polymers **154**: 112-120.
- Wang, H., D. Wei, A. Zheng and H. Xiao (2015). "Soil burial biodegradation of antimicrobial biodegradable PBAT films." Polymer Degradation and Stability **116**: 14-22.
- Wang, S. and L. Copeland (2015). "Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: a review." Crit Rev Food Sci Nutr **55**(8): 1081-1097.
- Wang, Y.-J., V.-D. Truong and L. Wang (2003). "Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis." Carbohydrate Polymers **52**(3): 327-333.
- Wani, I. A., M. Jabeen, H. Geelani, F. A. Masoodi, I. Saba and S. Muzaffar (2014). "Effect of gamma irradiation on physicochemical properties of Indian Horse Chestnut (*Aesculus indica* Colebr.) starch." Food Hydrocolloids **35**: 253-263.
- Warren, F. J., M. J. Gidley and B. M. Flanagan (2016). "Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure--a joint FTIR-ATR, NMR, XRD and DSC study." Carbohydr Polym **139**: 35-42.
- Wei, D., H. Wang, H. Xiao, A. Zheng and Y. Yang (2015). "Morphology and mechanical properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylene adipate-co-terephthalate)." Carbohydrate Polymers **123**: 275-282.
- Zain, A. H. M., A. W. M. Kahar and N. Z. Noriman (2016). "Chemical-Mechanical Hydrolysis Technique of Modified Thermoplastic Starch for Better Mechanical Performance." Procedia Chemistry **19**: 638-645.
- Zilli, D., C. Chilotte, M. M. Escobar, V. Bekeris, G. R. Rubiolo, A. L. Cukierman and S. Goyanes (2005). "Magnetic properties of multi-walled carbon nanotube-epoxy composites." Polymer **46**(16): 6090-6095.

Capítulo 4: Conclusiones y perspectivas a futuro

En esta Tesis se generó conocimiento científico-tecnológico en el tema de películas biodegradables de base almidón, desarrolladas mediante la técnica de evaporación de solvente, de escala laboratorio, y la de extrusión seguida de termoformado o de calandrado, escalable industrialmente. Se estudió la fisicoquímica de diferentes sistemas; en particular, las propiedades térmicas, estructurales, espectroscópicas, mecánicas y de barrera al vapor de agua, vinculando la respuesta obtenida con el procesamiento aplicado y las componentes de cada material. Para ello, a lo largo de la Tesis, se desarrollaron cuatro tipos de materiales de base almidón que permitieron entender la relación propiedad-estructura y el efecto de las variables de proceso en la respuesta final. En particular, se determinó el efecto de las diferentes interacciones intermoleculares, movilidad protónica, estructura de red, cristalinidad e interfaces en las propiedades mecánicas y de transporte.

Las conclusiones más relevantes obtenidas en las diferentes etapas de la Tesis se detallan a continuación:

Empleando películas de base almidón, obtenidas por el método de evaporación de solvente, se demostró que el uso de ácido cítrico resultó una estrategia eficaz para reticular películas de almidón disminuyendo su solubilidad. Se mostró que la efectividad de la reticulación depende de la temperatura de proceso, resultando la más óptima 75°C ya que los estudios de hinchamiento en DMSO, FTIR y ¹HMRN de películas procesadas a 85°C revelaron la presencia de una incipiente hidrólisis del almidón. Se demostró que la reticulación tiene lugar durante la gelatinización del almidón, a partir de la reacción del mismo con el grupo ester formado entre el glicerol y el ácido cítrico. A partir de ello, se dedujo que la estructura debía ser de red abierta para el material reticulado, la cual se verificó mediante los diferentes ensayos realizados (FTIR, RMN protónico de bajo campo, hinchamiento en DMSO, contenido de humedad, absorción de humedad, WVP y DRX). Finalmente, se demostró que la reticulación con ácido cítrico es una herramienta muy eficaz para inhibir y controlar la retrogradación de películas termoplásticas de almidón, sin afectar significativamente la biodegradabilidad de las mismas, resultando altamente relevante a la hora de evaluar a este material para envases evitando cambio de sus propiedades durante el almacenamiento.

A partir de estudios de morfológicos, de DRX, mecánicos, térmicos y de barrera frente al vapor de agua de películas termoplásticas de almidón con el 40% de plastificante (agua y glicerol), se demostró que el efecto de las variables de proceso de extrusión es determinante para sus posibles aplicaciones industriales. En particular, se utilizaron 3 diferentes velocidades de tornillo en el proceso de extrusión (40, 80 y 120 rpm) y se mantuvo el perfil de temperatura. Se demostró que el uso de 40 rpm fue deficiente para procesar el material, conduciendo a películas con una alta densidad de granos rotos no gelatinizados y una inhomogeneidad en la distribución del glicerol, lo cual resultó en una alta cristalinidad, altos valores del módulo de Young, pero baja deformación a rotura. En el caso del procesamiento de los materiales a 80 rpm, se logró un material más homogéneo, sin presencia de granos, con la mayor deformación a rotura pero muestra efectos de retrogradación del almidón. Finalmente, se demostró que el empleo de 120 rpm para el procesamiento de estos materiales (60:40 de almidón:plastificante), conduce a la obtención de películas amorfas con la mayor resistencia mecánica (mayor módulo y tensión a rotura), una deformación a rotura mayor que las películas procesadas a 40 rpm pero menor que aquellas procesadas a 80 rpm y una menor retrogradación.

Se demostró la relevancia del uso de almidones comerciales químicamente modificados en la fisicoquímica de películas termoplásticas obtenidas por extrusión y calandrado. El empleo de almidón hidrolizado resultó poco eficiente para la producción de materiales para envases debido a sus pobres propiedades de barrera. Las películas desarrolladas a partir de él, resultaron ser altamente hidrofílicas presentando los valores más altos de permeabilidad al vapor de agua y solubilidad de todas las películas fabricadas a partir de los diferentes almidones modificados. Sin embargo, mostró propiedades mecánicas superadoras con respecto al módulo de Young y la tensión a rotura, en comparación a las películas de almidón nativo. Se demostró que la utilización de almidón carboximetilado condujo a un empaquetamiento molecular diferente en las películas, siendo esto determinante para disminuir su permeabilidad al vapor de agua y aumentar su resistencia mecánica. Se demostró que con la combinación en igual proporción de ambos almidones modificados (hidroxilados y carboximetilados) se producía un material con separación de fase, cuyas propiedades no respondían a las leyes de mezclas más usuales en la literatura. A partir de dicha observación, se propuso un modelo de estructura para la mezcla considerando una fase continua de

almidón carboximetilado, por donde ocurre la permeación al vapor de agua, con inclusiones de almidón hidrolizado donde se acelera la difusión.

Se demostró que la mezcla de almidón y PBAT generó materiales que soportan deformaciones a rotura 11 veces mayores que las de los materiales de almidón puro. Se demostró que estos materiales presentaban una marcada separación de fases. En cambio, la adición de nanopartículas de almidón obtenidas por irradiación con rayos gamma mejoró la compatibilidad entre ambos polímeros, y a su vez redujo el número y tamaño de grano de almidón no gelatinizado presentes en el caso de la mezcla sin nanopartículas. Además, la incorporación de nanopartículas generó películas con mayor contenido de humedad, lo que se tradujo en una biodegradación ligeramente más rápida.

A partir del desarrollo de películas autoreforzadas de almidón con nano-micro partículas de almidón ricas en amilopectina, obtenidas mediante molienda mecánica, se demostró que las micropartículas son gelatinizadas durante el proceso de extrusión mientras que las nanopartículas se distribuyen en la matriz de almidón. La adición de un 2,5% de nano-micro partículas condujo a una buena dispersión y adhesión de las nanocargas a la matriz, mientras que en las películas con 5% de nano-micropartículas, las nanopartículas se observan aglomeradas. Se demostró la relevancia de la competencia entre el efecto del nanorefuerzo y la influencia del contenido de amilopectina en las propiedades mecánicas y de transporte en el caso del uso de la mayor concentración de nano-micro partículas, conduciendo a resultados similares a los de las películas de almidón nativo. En cambio, resultó eficiente la adición de bajos porcentajes de nano-micro partículas dado que, en este caso, predominó el efecto de las partículas de tamaño nanométrico sobre el del contenido de amilopectina, resultando materiales con un incremento en las propiedades mecánicas (un 72 % en el módulo de Young y un 30 % en la tensión a rotura) y una disminución en la permeabilidad al vapor de agua.

Se desarrolló, a partir del empleo de la técnica de radiación gamma, una metodología escalable y transferible a la industria debido a su bajo costo, alto rendimiento y fácil implementación. Se demostró que este método resulta eficaz para la obtención de un producto consistente en una distribución de nano-micro partículas de almidón cristalinas,

donde el 90% resultó de tamaño inferior a 200 nm. La novedad de esta metodología se encuentra actualmente en discusión para ser patentado y transferido al sector productivo (La primera solicitud de patente se presentó hace 3 años).

Las nano-micro partículas cristalinas obtenidas por radiación gamma tienen un gran potencial para su aplicación en materiales autoreforzados de almidón debido a la simpleza del método de producción. Este desafío se deja para trabajos futuros una vez concluido el patentamiento.

Los materiales desarrollados en esta Tesis presentaron propiedades que demuestran su capacidad para competir con los plásticos convencionales en el caso de envases livianos que no necesiten una alta resistencia al agua. Queda pendiente para futuros trabajos la evaluación de la funcionalidad de las películas en su aplicación como recubrimiento de alimentos.