

DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE MAÍZ POR MEZCLADO CON COMPUESTOS MÁS HIDROFÓBICOS

RESUMEN

Se han utilizado diversas estrategias para mejorar las propiedades físicas de films a base de almidón de maíz, con glicerol (30 %) como plastificante, basadas en el incremento de su carácter hidrofóbico, para reducir su sensibilidad al agua. El almidón se mezcló con diferentes compuestos (surfactantes y polímeros más hidrofóbicos), con y sin compatibilizadores, para la obtención de films mixtos por diferentes técnicas de procesado (casting, mezclado en fundido, moldeo por compresión y extrusión). Se estudió también la formación de films bicapa almidón-poli- ϵ -caprolactona (PCL) mediante moldeo por compresión.

La adición de surfactantes a los films de almidón elaborados por casting dio lugar a una disminución de su permeabilidad al vapor de agua (WVP), pero aumentó su fragilidad. Los surfactantes con menor balance hidrófilo-lipófilo (HLB), y sólidos a temperatura ambiente, proporcionaron una microestructura de los films con menor tamaño de partícula, que potenció las propiedades barrera al vapor de agua.

Por su mayor aplicabilidad industrial, se emplearon técnicas de termo-procesado para la obtención del resto de films estudiados. Los obtenidos por mezcla con hidroxipropil metilcelulosa (HPMC) presentaron una fase dispersa de HPMC en la matriz de almidón y mejores propiedades barrera al vapor de agua, pero fueron algo más permeables al oxígeno, sobre todo cuando se incorporó ácido cítrico (CA) como compatibilizador. Este provocó entrecruzamiento en la matriz polimérica, incrementado ligeramente su dureza y reduciendo su extensibilidad.

La incorporación de PCL en diferentes proporciones a los films de almidón obtenidos por termo-compresión, dio lugar a la separación de fases poliméricas, detectándose una pequeña miscibilidad de la PCL en la fase rica en almidón que redujo la temperatura de

transición vítrea de la fase amilácea. La heterogeneidad de su estructura y la falta de adhesión entre fases dio lugar a films demasiado frágiles, aunque en pequeña proporción (10%), la PCL reforzó la matriz (aumentó el módulo de elasticidad). Al aumentar la proporción de PCL, disminuyó la WVP de los films, pero aumentó la permeabilidad al oxígeno. La incorporación de CA como compatibilizador de estas mezclas aumentó la solubilidad en agua de los films por efecto de hidrólisis y supuso una mejora en las propiedades mecánicas de los films con baja proporción de PCL (10%), pero no afectó a sus propiedades barrera. La incorporación de polietilenglicol (PEG 4000) a las mezclas con baja proporción de PCL no mejoró las propiedades de los films, potenciando la separación de fases. Las mezclas almidón:PCL con proporción másica 1:0.05, sin compatibilizador, fueron bastante homogéneas y exhibieron buen comportamiento mecánico y estabilidad.

Para incorporar una mayor proporción de PCL, y mejorar la hidrofobicidad y estabilidad de los films, se modificó la PCL por reacción con glicidil metacrilato o anhídrido maleico y glicidil metacrilato (PCL_g), para su uso como compatibilizadores. Los films con 20% de PCL y 2.5 y 5 % de los PCL_g presentaron muy buenas propiedades mecánicas y de barrera al vapor de agua y a los gases y buena estabilidad al inhibir la retrogradación del almidón. Sus propiedades de barrera cumplieron con los requisitos de envasado de un número importante de productos alimentarios.

La obtención de films bicapa por termo-compresión a partir de almidón (o almidón con 5% PCL) y PCL proporcionó un material con muy baja permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno y buenas propiedades mecánicas. La adhesión entre las capas mejoró en gran medida con la incorporación de ácido ascórbico, y sobre todo de sorbato potásico, en la interfase en forma de disolución acuosa antes de la termocompresión. Estos compuestos impartieron, a su vez, propiedades antioxidantes y antimicrobianas, respectivamente, a los films, mejorando su uso potencial para el envasado activo de alimentos.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CORN STARCH FILMS BY BLENDING WITH MORE HYDROPHOBIC COMPOUNDS

ABSTRACT

Different strategies were used to improve physical properties of corn starch based films, with glycerol (30%) as plasticizer, based on increasing their hydrophobic character in order to reduce the materials' water sensitivity. Starch was blended with different components (surfactants and more hydrophobic polymers), with and without compatibilizers, to obtain blend films through different processing techniques (casting, melt blending, compression molding and extrusion). Bilayer film formation by compression molding with starch and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) was also studied.

The addition of surfactants to starch films obtained by casting gave rise to a decrease in water vapor permeability (WVP), but an increase in the film fragility was observed. Surfactants with lower hydrophilic-lipophilic balance (HLB), solid at room temperature, promoted a fine microstructure in the matrix with smaller lipid particle, which enhanced water vapor barrier properties.

Thermo- processing was used to obtain the other films due to its broader industrial application. Starch blends with hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) showed an HPMC dispersed phase in the starch matrix and better water barrier properties, but they were more permeable to oxygen, especially when they contained citric acid (CA) as compatibilizer. CA induced cross-linking in the polymeric matrix, thus slightly increasing film hardness, but decreasing its extensibility.

The incorporation of PCL in different ratios to starch films obtained by compression molding gave rise to polymer phase separation, although a small PCL miscibility in the starch rich phase was detected, which reduced the glass transition

temperature of the starch phase. The structural heterogeneity and lack of interfacial adhesion between polymers gave rise to fragile films. Nevertheless, small amounts of PCL (10%) reinforced the matrix (increase in the elastic modulus). When the PCL ratio increased, WVP was reduced but oxygen permeability increased. The incorporation of CA as compatibilizer of these blends provoked an increase in the water solubility of the films, by hydrolysis, and improved the mechanical properties of the films when PCL ratio was low (10%), but it did not affect the film barrier properties. The incorporation of polyethylene glycol (PEG 4000) to the blends with a low proportion of PCL did not imply an improvement in the film properties, since it promoted phase separation. Starch-PCL blends with 1:0.05 mass ratio, without compatibilizer, were quite homogenous and exhibited good mechanical properties and stability.

In order to incorporate greater amounts of PCL, thus improving film hydrophobicity and stability, PCL was chemically modified by grafting glycidyl methacrylate or glycidyl methacrylate and maleic anhydride (PCL_g), to be used as compatibilizers. Films with 20 % PCL and 2.5 or 5 % of PCL_g showed very good mechanical and barrier properties and stability, inhibiting starch retrogradation. Their barrier properties met the food packaging requirements for a wide number of food products.

Bilayer films obtained by compression molding of starch (or starch with 5% PCL) and PCL layers showed very low WVP and oxygen permeability and adequate mechanical properties. The adhesion of bilayers was greatly improved by the application of ascorbic acid and, especially, potassium sorbate, as aqueous solutions, at the interface before compression molding. These compounds, in turn, imparted antioxidant and antimicrobial properties, respectively, to the films, thus improving their potential use as active packaging material for food uses.