

# **PROPIEDADES MECÁNICAS DE FILMS DE ALMIDÓN OBTENIDOS POR MOLDEO POR COMPRESION. EFECTO DE LOS PLASTIFICANTES**

Raquel Requena Peris, María Vargas Colás, Amparo Chiralt Boix

## **RESUMEN**

Se elaboraron films comestibles utilizando almidón de maíz y plastificantes (glicerol y polietilenglicol) en diferentes proporciones, mediante moldeado por compresión. Se caracterizaron las propiedades mecánicas de los films de almidón equilibrados durante tres y quince días al 75.5% de humedad relativa y 25 °C. Dicha caracterización permitió obtener una formulación de almidón termoplástico (A<sub>70</sub>G<sub>22.5</sub>PEG<sub>7.5</sub>) con propiedades mecánicas aceptables en aras a su combinación con films de PHBV en estructuras bicapa. En paralelo se caracterizaron las propiedades mecánicas de los films de polihidroxialcanoatos. La obtención de films bicapa de almidón y PHBV permitiría mejorar tanto las pobres propiedades mecánicas como el bajo poder barrera al vapor de agua de los films de almidón, a la vez que se reforzaría el poder barrera al oxígeno.

Palabras clave: almidón, polihidroxialcanoatos, propiedades mecánicas, moldeo por compresión

## **RESUM**

Es van elaborar films comestibles utilitzant midó de blat i plastificants (glicerol i polietilenglicol) en diferents proporcions, mitjançant modelat per compressió. Es van caracteritzar les propietats mecàniques dels films de midó equilibrats durant tres i quinze dies al 75.5% d'humitat relativa i 25 °. Aquesta caracterització va permetre seleccionar una formulació de midó termoplàstic (A<sub>70</sub>G<sub>22.5</sub>PEG<sub>7.5</sub>) amb propietats mecàniques acceptables amb intenció de combinar-los amb films de PHBV en estructures bicapa. En paral·lel es van caracteritzar les propietats mecàniques dels films de polihidroxialcanoats. L'obtenció de pel·lícules bicapa de midó i polihidroxibutirat-valerat permetria millorar tant les pobres propietats mecàniques com el baix poder barrera al vapor d'aigua dels films de midó, a la vegada que es reforçaria el poder barrera al oxigen.

Paraules clau: midó, polihidroxialcanoats, propietats mecàniques, modelat per compressió

## **ABSTRACT**

Corn starch and plasticizers (glycerol and polyethylene glycol) in different proportions were used to obtain edible films by compression molding. The mechanical properties of starch films stored for three and fifteen days at 75.5% relative humidity and 25 °C were characterized. This characterization allowed to select a formulation of thermoplastic starch (A70G22.5PEG7.5) with acceptable mechanical properties in order to its combination with films of PHBV in structures bilayer. In parallel, the mechanical properties of polyhydroxyalkanoates films were characterized. Obtaining films bilayer starch and PHBV would improve both the poor mechanical properties as low barrier to the water vapor from the films of starch. At the same time it reinforces the oxygen barrier of them.

Key words: starch, polyhydroxyalkanoates, mechanical properties, compression molding

## INTRODUCCIÓN

Los films o recubrimientos comestibles se definen como láminas delgadas de material apto para el consumo, el cual actúa como una barrera contra diferentes agentes (vapor de agua, oxígeno y humedad) incrementando así la vida útil del producto (Guilbert et al., 1996). Su aplicación es una alternativa prometedora en el campo de la conservación de alimentos, permitiendo además reducir la generación de residuos plásticos.

Los films preparados a base de almidón presentan aplicaciones prometedoras en el envasado de alimentos dada su elevada biodegradabilidad, bajo coste, disponibilidad, transparencia y obtención a partir de fuentes renovables. El almidón es un polisacárido con propiedades termoplásticas que permiten que sea procesado fácilmente mediante métodos convencionales de termoprocesado (Shah et al., 1995). Además los films presentan baja permeabilidad al oxígeno lo cual lo hace apto para proteger a los alimentos de la oxidación durante la conservación (Liu 2005; Dole et al. 2004). No obstante, los films de almidón son altamente higroscópicos e hidrofílicos, presentan una pobre barrera al vapor de agua, y son excesivamente frágiles y susceptibles de envejecimiento debido a procesos de retrogradación, sobre todo en condiciones de alta humedad relativa (Jiménez et al. 2013). Para mejorar las propiedades mecánicas de los films se incorporan en su formulación compuestos plastificantes (Parra et al., 2004) que aumentan la movilidad molecular de la red polimérica (Rosen, 1993). Uno de los plastificantes más empleados es el glicerol, que al incorporarse en la formulación de las películas mejora sus propiedades mecánicas, aumenta su flexibilidad y la resistencia a la tracción mediante la reducción de la temperatura de transición vítrea (Vieira et al., 2011).

Se han realizado diferentes estudios para mejorar las propiedades de los films de almidón. Las estrategias de mejora se basan en la mezcla con otros componentes que permitan la obtención de matrices más extensibles con limitada afinidad por el agua. La mezcla con diferentes lípidos (tensoactivos, ácidos grasos, aceites esenciales y extracto de propóleo) no resultó efectiva en la mejora de las propiedades mecánicas (Jiménez et al. 2012b), aunque con otros polímeros, de distinto grado de compatibilidad, se han obtenido mejoras en sus propiedades mecánicas y barrera, así como una limitación de los fenómenos de recristalización con el tiempo (Jiménez et al. 2012a).

Los polihidroxicanoatos (PHA) son una familia de polímeros de origen bacteriano que constituyen una alternativa respetuosa con el medio ambiente, puesto que son completamente transformados en agua y dióxido de carbono en condiciones aerobias o bien en metano en condiciones anaerobias, a través de microorganismos de los suelos y las aguas (Khanna y Srivastava, 2005).

El poly-(3-hydroxybutyrato) (PHB) es uno de los PHA más conocidos. El PHB presenta propiedades físicas similares a las de algunos polímeros termoplásticos sintéticos como el polipropileno lo cual permite su utilización en aplicaciones médicas, agrícolas e industriales (Tabla 1). Dependiendo de su composición, los films de PHAs muestran una amplia variedad de propiedades mecánicas. Así, a partir de los distintos PHAs se pueden obtener materiales duros y cristalinos y también films más elásticos. El módulo de Young (3.5 GPa) y la fuerza de tracción (43 MPa) del PHB son similares a los de polipropileno isotáctico, pero el porcentaje de elongación en el momento de la rotura (5%) es mucho menor que el del polipropileno (400%), lo que pone de relieve una de las dificultades prácticas del uso de PHB no modificado (Sudesh et al., 2000). Varios autores han observado que el envejecimiento influye en las propiedades mecánicas de los PHA (De Koning et al., 1993; Alata et al., 2007; Savenkova et al., 2000), probablemente debido a fenómenos de cristalización secundaria (Heo et al., 2008).

**TABLA 1.** Comparación de propiedades físicas de diferentes polímeros

<b>Polímero</b>	<b>Punto de fusión (°C)</b>	<b>Tg (° C)</b>	<b>ME (GPa)</b>	<b>EF (MPa)</b>	<b>E (%)</b>
<b>P(3HB)</b>	180	4	3.5	40	5
<b>P(3HB-co- 20 mol% 3HV)</b>	145	-1	0.8	20	50
<b>P(3HB-co- 6 mol% 3HV)</b>	133	-8	0.2	17	680
<b>Polipropileno</b>	176	-10	1.7	38	400
<b>LDPE</b>	130	-30	0.2	10	620
<b>Film de almidón maíz</b>	-	37.35 <sup>a</sup> 5.17 <sup>b</sup>	0.8	9.2	8

Fuente: Sudesh et al. (2000)

LDPE: polietileno de baja densidad.

a: Tg de films de almidón de maíz acondicionados a 25 °C y 53 % RH. b: Tg de films de almidón de maíz acondicionados a 25 °C y 75 % RH.

ME: Módulo de elasticidad; EF: esfuerzo en la fractura; E: elongación en el punto de fractura.

Los PHA muestran una capacidad barrera al oxígeno que oscila desde intermedia a alta dependiendo de su composición en comparación con otros plásticos sintéticos y muy baja permeabilidad al vapor de agua (Tabla 2). Es interesante comparar la capacidad barrera al oxígeno que presentan los PHA y el ácido poliláctico (PLA), ya que ambos son poliésteres naturales con uso potencial en el envasado de alimentos. Como muestra la Tabla 2 los PHA cuentan con una capacidad de barrera al oxígeno hasta más de diez veces superior a la del PLA, dependiendo de la composición de los PHA.

**TABLA 2.** Comparación de propiedades barrera de PHB y PHBV con la de otros plásticos sintéticos.

<b>Polímero</b>	<b>P O<sub>2</sub> - 23 °C, 0-50 % HR (ml mm m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>)</b>	<b>PVA- 23-38 °C, 50-90 % HR (g mm m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup>)</b>	<b>P CO<sub>2</sub>- 23 °C, 0-50 % HR (ml mm m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>)</b>
<b>PHB</b>	2-10	1-5	3
<b>PHBV</b>	5-14	1-3	-
<b>PLA</b>	15-25	5-7	35-70
<b>LLDPE/almidón (60:40)</b>	400	2-3	1120
<b>LDPE</b>	50-200	0.5-2	800-1000
<b>PCL</b>	20-200	300	-
<b>PET</b>	1-5	0.5-2	15-20
<b>PP</b>	50-100	0.2-0.4	200-400
<b>PS</b>	100-150	1-4	250-500

Fuente: Plackett, 2012.

PCL: policoprolactona; PET: polietileno tereftalato; LDPE: polietileno de baja densidad; PP: polipropileno; PS: poliestireno.

Hasta el momento, la mayoría de las aplicaciones de los PHAs se han limitado al ámbito médico debido al elevado coste de producción de estos polímeros (Erceg et al., 2010; Ohashi et al., 2009). No obstante, son numerosas las investigaciones que pretenden reducir el coste de producción de los PHA empleando distintas estrategias como el desarrollo de cepas bacterianas más eficientes y el uso de fuentes renovables de bajo coste como sustrato (Godbole, 2002). En cuanto a los esfuerzos por mejorar las propiedades físicas de los PHAs, se han obtenido copolímeros por inserción de unidades de 3-hidroxivalerato (HV), conocidos como polihidroxibutirato-covalerato (PHBV) los cuales presentan mayor flexibilidad (Malafaya et al., 2007). Incrementando el contenido de valerato se reduce en gran medida la temperatura de fusión y la entalpía del material, así como su rigidez y resistencia, dando como resultado un comportamiento más dúctil. Adicionalmente, los copolímeros con mayor contenido de valerato muestran mayor permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno y una mayor sensibilidad al agua (Martínez-Sanz et al., 2014).

Cuando se incorporan los PHAs en la formulación de films biodegradables hay que considerar que los PHAs no son miscibles con proteínas y polisacáridos debido a la escasa adhesión interfacial entre las fases de la mezcla. No obstante, es posible soslayar esta incompatibilidad mediante films multicapa (Fabra et al., 2013). Así, la obtención de films bicapa de almidón y PHBV permitiría mejorar las pobres propiedades mecánicas y el bajo poder barrera al vapor de agua de los films de almidón, pudiendo reforzar la barrera al oxígeno.

El objetivo del presente trabajo fue obtener una formulación de almidón termoplástico con propiedades mecánicas aceptables en aras a su combinación con films de PHBV en estructuras bicapa, mejorando las propiedades mecánicas y de barrera del film compuesto.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales

El almidón, de maíz y de guisante, fue suministrado por Roquette (Roquette Laisa España, Benifaió, Spain). El glicerol fue suministrado por Panreac (Panreac Química, S.A., Castellar del Vallés, Barcelona) y el polietilenglicol de alto peso molecular (BioUltra 4000) y bajo peso molecular (950-1050 Da) por Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich, España). El PHBV (PHI 002, 3-hidroxi(3R)-polímero con ácido (3R)-3-hidroxi-butanoico de la fermentación de la D-glucosa y ácido propiónico con *Cupriavidus necator*) fue suministrado por NaturePlast (Francia).

### Preparación de las formulaciones de films de almidón y obtención de los films

Se planteó el diseño experimental que se muestra en la Tabla 2 en el que se contemplaron tres proporciones diferentes de plastificante: 20, 30 y 40 % con proporciones variables de glicerol y PEG en la mezcla: 1:0, 3:1, 1:1, 1:3 y 0:1.

**TABLA 3.** Composición de las formulaciones formadoras de película (g/100g de film seco).

Almidón:Plastificante	Formulación	Almidón (g)	Glycerol (g)	PEG (g)
80:20	A <sub>80</sub> G <sub>20</sub> PEG <sub>0</sub>	80	20	0
80:20	A <sub>80</sub> G <sub>15</sub> PEG <sub>5</sub>	80	15	5
80:20	A <sub>80</sub> G <sub>10</sub> PEG <sub>10</sub>	80	10	10
80:20	A <sub>80</sub> G <sub>5</sub> PEG <sub>15</sub>	80	5	10
80:20	A <sub>80</sub> G <sub>20</sub> PEG <sub>20</sub>	80	0	15
70:30	A <sub>70</sub> G <sub>30</sub> PEG <sub>0</sub>	70	30	0
70:30	A <sub>70</sub> G <sub>22.5</sub> PEG <sub>7.5</sub>	70	22,5	7,5

<b>70:30</b>	A <sub>70</sub> G <sub>15</sub> PEG <sub>15</sub>	70	15	15
<b>70:30</b>	A <sub>70</sub> G <sub>7.5</sub> PEG <sub>22.5</sub>	70	7,5	22,5
<b>70:30</b>	A <sub>70</sub> G <sub>0</sub> PEG <sub>30</sub>	70	0	30
<b>60:40</b>	A <sub>60</sub> G <sub>40</sub> PEG <sub>0</sub>	60	40	0
<b>60:40</b>	A <sub>60</sub> G <sub>30</sub> PEG <sub>10</sub>	60	30	10
<b>60:40</b>	A <sub>60</sub> G <sub>20</sub> PEG <sub>20</sub>	60	20	20
<b>60:40</b>	A <sub>60</sub> G <sub>10</sub> PEG <sub>30</sub>	60	10	30
<b>60:40</b>	A <sub>60</sub> G <sub>0</sub> PEG <sub>1</sub>	60	0	40

Los componentes se mezclaron en seco y se añadió la misma cantidad de agua desionizada que de almidón. La gelatinización del almidón se llevó a cabo en un mezclador de rodillos (Two-Roll Mill, Labtech Engineering, Thailand) con una velocidad de giro de 8 rpm durante 30 min a 160°C (rodillo delantero) y 155°C (rodillo trasero). Los pellets resultantes se equilibraron durante 72 horas a 25 °C en una disolución saturada de NaCl (HR = 75,5%).

Tras el equilibrado de los pellets, estos se sometieron a moldeado por compresión en una prensa de platos calientes (Hot-plates press, Labtech Engineering, Thailand). Previamente al prensado, los pellets se colocaron sobre los platos y se mantuvieron a 160° C durante 4 minutos. En este punto se aplicó una presión de 3500 KPa durante los 2 primeros minutos y 7000 KPa durante los 4 minutos siguientes. Por último se llevó a cabo un enfriamiento de los films durante 3 minutos.

### **Obtención de los films de PHBV**

Los pellets de PHBV se obtuvieron siguiendo un procedimiento similar al descrito por Fabra et al., (2013). Para ello, se mezclaron con PEG de bajo peso molecular (950-1050 Da) en una proporción del 5% mediante un mezclador de rodillos (Two-Roll Mill, Labtech Engineering, Thailand) con una velocidad de giro de 25 rpm a 175°C durante 4 minutos. Los films se obtuvieron mediante moldeado por compresión en una prensa de platos calientes (Hot-plates press, Labtech Engineering, Thailand) a 180° C y una presión de 12500 KPa durante 1 minuto.

## Caracterización de los films

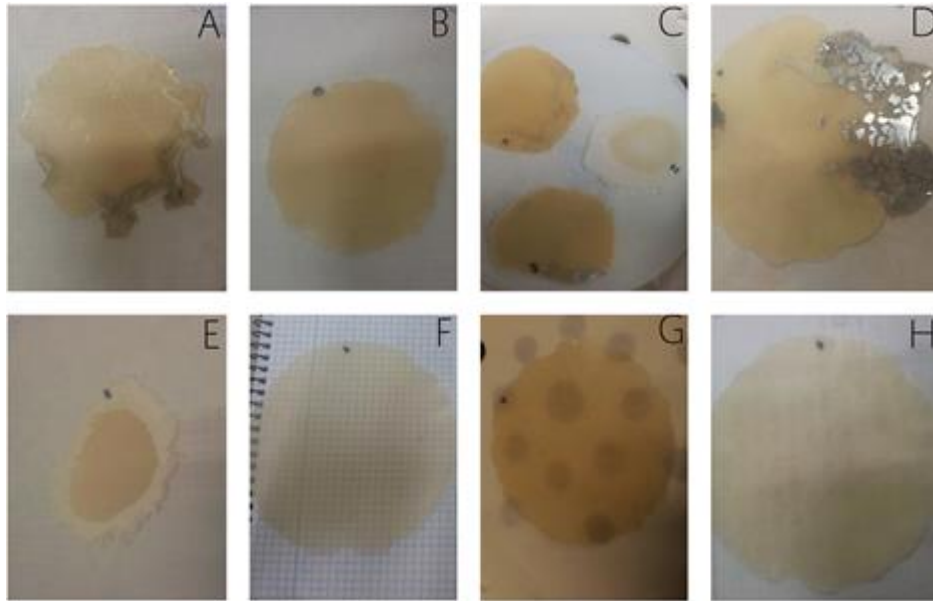
Las propiedades mecánicas de los films se determinaron con una prensa universal (Stable Micro Systems, TA.XT plus, Haslemere, England) de acuerdo al método estándar D882 (ASTM, 1992) en al menos 9 muestras de cada una de las formulaciones. Para cada formulación, se cortaron muestras rectangulares (25 mm por 100 mm). Éstas se montaron en unas pinzas para ensayos de tensión (modelo A/TG, Stable Micro Systems, Haslemere, England). La separación inicial de las pinzas y la velocidad de elongación del film fueron 50 mm y 50 mm·min<sup>-1</sup>, respectivamente. Los films fueron acondicionados a 25°C y 75.5% de humedad relativa durante 3 y 15 días previo a su caracterización mecánica.

Las curvas fuerza-distancia obtenidas en el ensayo se transformaron en curvas de tensión ( $\sigma$ )-deformación de Henky ( $\epsilon_H$ ) que permitieron obtener los parámetros módulo de elasticidad (ME), esfuerzo de fractura ( $\sigma$ ) y porcentaje de deformación en el momento de la rotura (% E).

## RESULTADOS

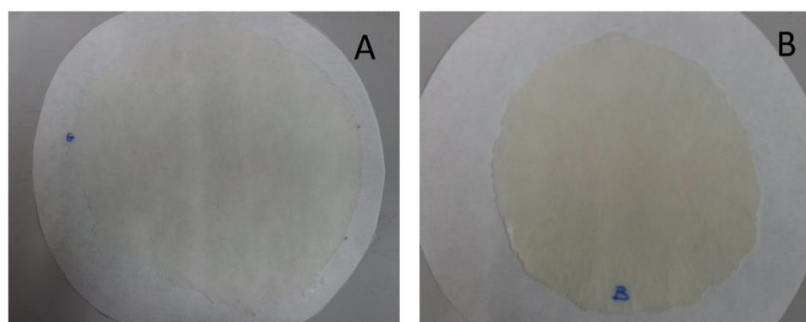
Como se puede observar en las Figuras 1 el almidón de guisante no pudo ser utilizado para la obtención de las formulaciones por moldeado por compresión puesto que la extensión de los films obtenidos no fue suficiente en la mayoría de las formulaciones. Se planteó la posibilidad de aumentar la temperatura y/o el tiempo de permanencia de las formulaciones en los rodillos, pero no se obtuvieron mejoras en el grado de extensión de los films.





**FIGURA 1.** Film de almidón de guisante en las proporciones: A<sub>80</sub>G<sub>5</sub>PEG<sub>15</sub> (A); A<sub>70</sub>G<sub>0</sub>PEG<sub>30</sub> (B); I: A<sub>80</sub>G<sub>0</sub>PEG<sub>20</sub>, J: A<sub>70</sub>G<sub>7.5</sub>PEG<sub>22.5</sub>, K: A<sub>80</sub>G<sub>10</sub>PEG<sub>10</sub> (C); A<sub>70</sub>G<sub>22.5</sub>PEG<sub>7.5</sub> (D); A<sub>70</sub>G<sub>15</sub>PEG<sub>15</sub> (E); A<sub>60</sub>G<sub>20</sub>PEG<sub>20</sub> (F); A<sub>80</sub>G<sub>15</sub>PEG<sub>5</sub> (G); A<sub>60</sub>G<sub>10</sub>PEG<sub>30</sub> (H).

El aspecto de los films elaborados con almidón de maíz fue significativamente mejor, dada su mayor extensibilidad, y además fueron menos quebradizos (Figura 2). No obstante, algunas formulaciones presentaron también muy poca extensibilidad por lo que no fueron caracterizadas en sus propiedades mecánicas debido a su gran grosor. Las diferencias de comportamiento de ambos almidones son atribuibles a la diferente proporción amilosa:amilopectina (Cano et al., 2014) y a la microestructura y micro-componentes de los gránulos que pueden afectar a su proceso de gelatinización y transformación en almidón termoplástico.



**FIGURA 2.** Films de almidón de maíz en las proporciones: A<sub>70</sub>G<sub>22.5</sub>PEG<sub>7.5</sub> (A); A<sub>80</sub>G<sub>15</sub>PEG<sub>5</sub> (B)

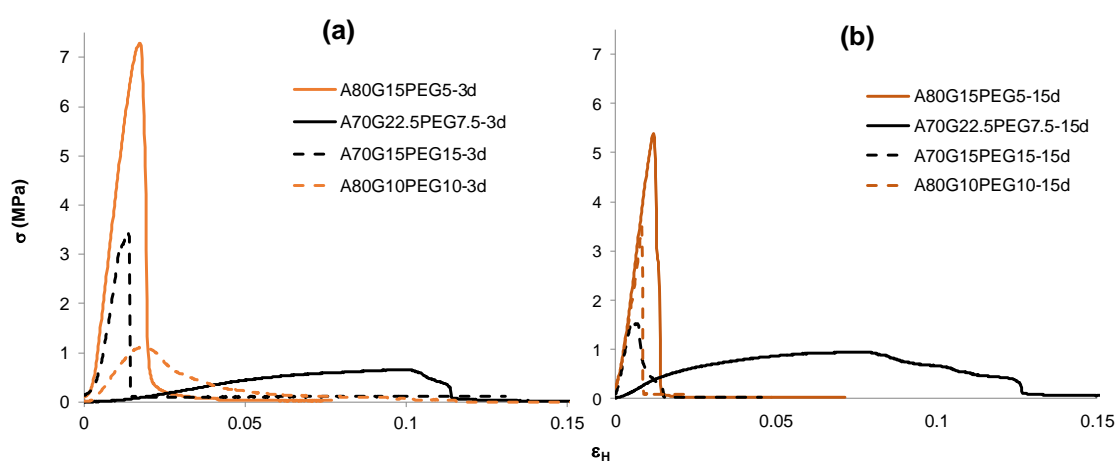
Así, de todas las mezclas que se obtuvieron con los rodillos según se indica en la Tabla 2, tras el prensado sólo se obtuvieron films con una buena integridad, homogeneidad y completa extensibilidad (diámetro = 15 cm) con las formulaciones: A<sub>80</sub>G<sub>15</sub>PEG<sub>5</sub>, A<sub>80</sub>G<sub>10</sub>PEG<sub>10</sub>, A<sub>70</sub>G<sub>22.5</sub>PEG<sub>7.5</sub> y A<sub>70</sub>G<sub>15</sub>PEG<sub>15</sub>. Se trata de las formulaciones con 20 % y 30 % de la mezcla de plastificantes con proporciones glicerol:PEG 3:1 y 1:1 en ambos casos. El espesor de films caracterizados a 3 y 15 días de almacenamiento de cada formulación se da en la Tabla 4. Este osciló entre 150 y 200 μm, siendo ligeramente más extensibles (menor grosor) los que contenían 30 % de la mezcla de plastificantes, sin diferencias debidas a la composición de esta. Estos resultados parecen indicar que la presencia de ambos plastificantes, es requerida para obtener una buena fluencia del material durante la termo-compresión con suficientemente baja pegajosidad de la mezcla que permita su manipulación. La utilización del 40 % de la mezcla llevó a muestras muy pegajosas de difícil manipulación. Así mismo, el glicerol puro incremento mucho esta característica por su bajo peso molecular y el PEG puro llevó a mezclas con muy baja fluencia. Las proporciones 1:1 y 3:1 de glicerol:PEG fueron las más adecuadas para balancear los efectos de los plastificantes: potenciación de la fluencia por termo-compresión al disminuir la temperatura de transición vítrea de la mezcla e incremento de su pegajosidad por estar relacionada también con esta variable y el peso molecular promedio de los componentes de la mezcla (Roos, 1995). El glicerol es muy efectivo como plastificante por su bajo peso molecular y capacidad de interacción con el agua (Fabra et al., 2008), mientras que el PEG de peso molecular intermedio presenta buen efecto plastificante sin potenciar en gran medida el efecto de pegajosidad al ligar el agua por adsorción en las cadenas de mayor tamaño. Por tanto, la incorporación de PEG fue necesaria para una mejor manipulación de las mezclas en los rodillos, pero cantidades elevadas de este dan lugar a pellets no termoprocésables por termo-compresión por su mayor temperatura de fluencia.

**TABLA 4.** Espesor (μm) de los films de almidón de maíz con suficiente extensibilidad durante la termocompresión. Valores medios y desviación estándar.

<b>Formulación</b>	<b>Espesor film tras 3 días (μm)</b>	<b>Espesor film tras 15 días (μm)</b>
<b>A<sub>80</sub>G<sub>15</sub>PEG<sub>5</sub></b>	214 (22)	192 (12)
<b>A<sub>80</sub>G<sub>10</sub>PEG<sub>10</sub></b>	217 (18)	174 (12)
<b>A<sub>70</sub>G<sub>22.5</sub>PEG<sub>7.5</sub></b>	159 (16)	169 (7)
<b>A<sub>70</sub>G<sub>15</sub>PEG<sub>15</sub></b>	151 (15)	160 (9)

La figura 3 muestra las curvas típicas esfuerzo-deformación de los diferentes films de almidón con las distintas formulaciones que alcanzaron la extensibilidad adecuada, a los 3 y 15 días de acondicionado a temperatura y humedad relativa controladas. Puede observarse que la proporción de plastificantes en la mezcla y su cantidad total influyeron en gran medida en el comportamiento mecánico, tanto a los 3 como a los 15 días de acondicionamiento. Así mismo, durante el almacenamiento se producen cambios en el comportamiento que pueden asociarse a cambios en la humedad de la muestra durante el mayor tiempo de acondicionado y también a cambios estructurales debido al reordenamiento de las cadenas de almidón y plastificantes que interaccionan con dichas cadenas.

Las muestras con mayor proporción de glicerol y con 20 % de mezcla plastificante presentaron los mayores valores del módulo de elasticidad, mientras que con el 30 % de mezcla plastificante fueron las más blandas y más extensibles, pero con valores muy bajos de la tensión de rotura (menos resistentes). Así mismo, con proporciones equivalentes de ambos plastificantes en la mezcla se obtienen valores intermedios del módulo de elasticidad, siendo más resistentes, pero menos extensibles las que contienen 30 % de mezcla plastificante a los 3 días de almacenamiento, aunque este comportamiento se invierte tras 15 días de acondicionado. El incremento en la cantidad total de plastificantes redujo la resistencia a la fractura de las muestras tras 15 días de acondicionado, pero potenció la extensibilidad de los films, especialmente cuando contenía mayor proporción de glicerol. Los plastificantes, concretamente el glicerol, se sitúan entre las cadenas poliméricas disminuyendo esfuerzo de fractura, dando lugar a films con menor resistencia mecánica, pero con mayor extensibilidad (Fabra et al., 2008).



**FIGURA 3.** Curvas típicas esfuerzo vs deformación obtenidas en los ensayos mecánicos para cada una de las formulaciones a base de almidón tras tres (a) y quince (b) días de equilibrado.

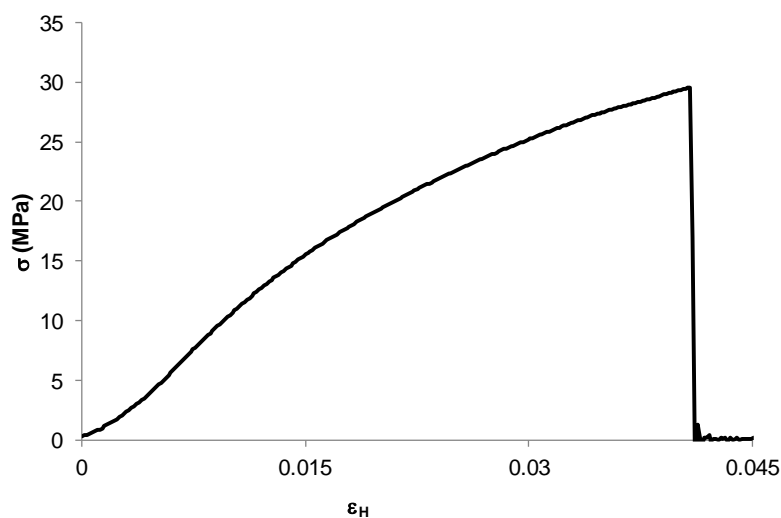
A partir de las curvas esfuerzo-deformación de Henky se obtuvieron los parámetros mecánicos que se muestran en la Tabla 5 y cuyos valores son coherentes con lo previamente comentado. Puede observarse que a los 15 días de almacenamiento, todas las muestras mostraron módulos de elasticidad similares, excepto la que contenía 30 % de plastificantes y máxima proporción de glicerol que presentó valores significativamente más bajos. A este tiempo, la extensibilidad fue también similar para todas las muestras, excepto para la mencionada que fue mucho más extensible. La resistencia a la fractura de las muestras acondicionadas durante 15 días fue diferente en las diferentes formulaciones. A menor contenido total en plastificantes los films fueron más resistentes (mayores valores de esfuerzo). A un contenido total dado de estos, la resistencia dependió de la proporción glicerol:PEG. Con 20 %, las muestras con mayor proporción de glicerol fueron más resistentes y con 30 %, la mayor resistencia se obtuvo con cantidades equivalentes de ambos compuestos. Los valores a los 15 días de acondicionado son más representativos del comportamiento del material ya que se tienen más garantías de que su contenido en humedad es el de equilibrio y los componentes también han alcanzado un reordenamiento molecular más próximo al de equilibrio y por tanto son esperables menos cambios en estas propiedades con el tiempo.

**TABLA 5.** Módulo de elasticidad (ME), porcentaje de elongación en el momento de rotura (% E) y esfuerzo de fractura ( $\sigma$ ) de los films a base de almidón tras tres y quince días de equilibrado. Se muestran los grupos homogéneos según un ANOVA (Test LSD)

Film	$\sigma$ (Mpa)		E (%)		ME (MPa)	
	3 días	15 días	3 días	15 días	3 días	15 días
<b>A<sub>80</sub>G<sub>15</sub>PEG<sub>5</sub></b>	5.2 <sup>a,1</sup> (2)	6 <sup>a,1</sup> (2)	1.5 <sup>a,1</sup> (0.8)	1.4 <sup>a,1</sup> (0.3)	359 <sup>a,1</sup> (111)	302 <sup>a,1</sup> (121)
<b>A<sub>80</sub>G<sub>10</sub>PEG<sub>10</sub></b>	1.2 <sup>b,1</sup> (0.3)	3.2 <sup>b,2</sup> (1.6)	2.2 <sup>a,1</sup> (0.4)	0.7 <sup>a,2</sup> (0.2)	38 <sup>b,1</sup> (9)	336 <sup>a,2</sup> (115)
<b>A<sub>70</sub>G<sub>22.5</sub>PEG<sub>7.5</sub></b>	0.6 <sup>c,1</sup> (0.3)	0.8 <sup>c,1</sup> (0.3)	9 <sup>b,1</sup> (4)	7 <sup>b,1</sup> (3)	5 <sup>c,1</sup> (2)	14 <sup>b,2</sup> (5)
<b>A<sub>70</sub>G<sub>15</sub>PEG<sub>15</sub></b>	3.9 <sup>d,1</sup> (1.7)	1.7 <sup>d,2</sup> (0.4)	1.4 <sup>a,1</sup> (0.5)	0.7 <sup>a,2</sup> (0.3)	147 <sup>d,1</sup> (85)	275 <sup>a,1</sup> (92)

Letras diferentes (a, b, c) en la misma columna indican diferencias significativas al 95% por efecto de la formulación, los diferentes números (1,2) por efecto del tiempo.

La curva típica de esfuerzo frente a deformación obtenida a partir de los datos de fuerza-distancia de los films de PHBV se muestra en la Figura 4.



**FIGURA 4.** Curva típica para los films de PHBV.

Los films de PHBV presentaron en el punto de fractura una tensión media de  $27 \pm 5$  MPa y una deformación del  $4.6 \pm 1.4$  %, con un módulo de elasticidad de  $899 \pm 260$  MPa. Por tanto, este polímero presenta mucho mayor resistencia a la fractura y módulo de elasticidad que los films de almidón considerados y una extensibilidad del orden de los films con 30 % de plastificantes y proporción 3:1 de glicerol:PEG. La formación de films bicapa con ambos ( $A_{70}G_{22.5}PEG_{7.5}$  y PHBV) permitiría obtener un film reforzado con alto poder barrera al vapor de agua (por la capa de PHBV) y a los gases (por la capa de almidón).

## CONCLUSIONES

No fue posible obtener films por termocompresión con suficiente extensibilidad a partir de almidón de guisante utilizando mezclas de glicerol y PEG en diferentes proporciones y concentración total. Para el almidón de maíz se consiguieron films con suficiente fluencia para formulaciones con 20 y 30 % de mezcla plastificante y proporciones glicerol:PEG 3:1 y 1:1. De estos la formulación con mayor extensibilidad fue la que contiene 30 % de plastificantes y proporción 3:1 de glicerol:PEG. Esta fue también la formulación con menor requerimiento de esfuerzo para la fractura y menor módulo de elasticidad. No obstante, la formación de un film doble capa con esta formulación y un film de PHBV (más duro y resistente), con extensibilidad del mismo orden, permitiría obtener un film compuesto con buenas propiedades mecánicas y alto poder barrera al vapor de agua y a los gases.

## REFERENCIAS

- Alata, H.; Aoyama, T.; Inoue, Y. 2007. Effect of aging on the mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), *Macromolecules* 40:4546–4551.
- Cano, A., Jiménez, A., Cháfer, M., González, C., Chiralt, A. 2014. Characterization of starch films with different amylose:amylopectin ratio. Effect of rice bran addition. *Carbohydrate Polymers*, 111, 543-555.
- De Koning, G.J.M.; Lemstra, P.J. 1993. Crystallization phenomena in bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate]: 2. Embrittlement and rejuvenation, *Polymer* 34 (19) 4089–4094.
- Dole, P.; Joly, C.; Espuche, E.; Alric, I.; Gontard, N. 2004. Gas transport properties of starch based films. *Carbohydrate Polymers*, 58:335–343.
- Erceg, M.; Kovacic, T.; Sanja, P. 2010. Isothermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate)/organically modified montmorillonite nanocomposites. *Polym Compos*, 31:272–278.
- Fabra, M.J.; López-Rubio, A.; Lagaron, J.M. 2014. On the use of different hydrocolloids as electrospun adhesive interlayers to enhance the barrier properties of polyhydroxyalkanoates of interest in fully renewable food packaging concepts. *Food Hydrocolloids*, 39:77-84.
- Fabra, M.J.; Talens, P.; Chiralt, A. 2008. Tensile properties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Journal of Food Engineering*, 85:393-400.
- Godbole, S.; Gote, S.; Latkar, M.; Chakrabarti, T. 2003. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. *Bioresource Technology*, 86:33-37.
- Guilbert, S.; Gontard, N.; Gorris, L. (1996). Prolongation of the Shelf-life of Perishable Food Products using Biodegradable Films and Coatings. *LWT - Food Science and Technology*, 29:10-17.
- Jiménez, A.; Fabra, M.J.; Talens, P.; Chiralt, A. 2012a. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, 5:2058-2076.
- Jiménez, A.; Fabra, M.J.; Talens, P.; Chiralt, A. 2012b. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids*, 26(1), 302-310.
- Jiménez, A.; Fabra, M.J.; Talens, P.; Chiralt, A. 2013. Phase transitions in starch based films containing fatty acids. Effect on water sorption and mechanical behaviour. *Food Hydrocolloids*, 30, (1), 408-418.
- Khanna, S.; Srivastava, A.K. 2005. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process Biochem*, 40:607–619.
- Liu, Z. 2005. Edible films and coatings from starch. *Innovations in food packaging* 318-332.
- Malafaya, P. B.; Silva, G. A.; Reis, R. L. 2007. Natural-origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59:207-233.
- Martínez-Sanz, M.; Villano, M.; Oliveira, C.; Albuquerque, M.G.E.; Majone, M.; Reis, M.; Lopez-Rubio, A.; Lagaron, J.M. 2014. Characterization of polyhydroxyalkanoates synthesized from microbial mixed cultures and of their nanobiocomposites with bacterial cellulose nanowhiskers. *New Biotechnology* 31: 364-376.
- Ohashi, E.; Drumond, W. S.; Zane, N. P.; Barros, P. W. D. F.; Lachtermacher, M. G.; Wiebeck, H. 2009. Biodegradable poly (3-hydroxybutyrate) nanocomposite. *Macromolecular Symposia*, 279(1):138-144.
- Parra, D.F.; Tadini, C.C; Ponce, P.; Lugão, A.B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. 2004. *Carbohydrate Polymers*, 58:475-481.
- Plackett, D. 2012. PHA/Clay Nano-Biocomposites. *Environmental Silicate Nano Biocomposites*, Green Energy and Technology.

- Roos, Y. 1995. Phase Transitions in Foods. San Diego: Academic Press Inc.
- Rosen, S. L. 1993. Fundamental principles of polymeric materials (2nd ed.). New York: Wiley Interscience.
- Savenkova, L.; Gercberga, Z.; Bibers, I.; Kalnin, M. 2000. Effect of 3-hydroxy valerate content on some physical and mechanical properties of polyhydroxyalkanoates produced by *Azotobacter chroococcum*, *Process Biochemistry* 36:445–450.
- Shah, P.; Bandopadhyay, S.; Bellare, J. 1995. Environmentally degradable starch filled low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 47(2), 165-173.
- Sudesh, K.; Abe, H.; Yoi, D. 2000. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Prog Polym Sci* 25:1503–1555
- Vieira, M.; Altenhofen, M.; Oliveira, L.; Masumi, M. 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: a review. *European Polymer Journal*, 47:254-263