



FILMS BIODEGRADABLES A BASE DE ALMIDÓN DE MAÍZ Y POLICAPROLACTONA: EFECTO DEL ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE DE ENTRECruzAMIENTO

MASTER EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS ALIMENTOS

Sofía Collazo Bigliardi

Rodrigo Ortega Toro

Pau Talens Oliag

Amparo Chiralt Boix

E.T.S.I.A.M.N

FILMS BIODEGRADABLES A BASE DE ALMIDÓN DE MAÍZ Y POLICAPROLACTONA: EFECTO DEL ÁCIDO CÍTRICO COMO AGENTE DE ENTRECruzAMIENTO

Sofía Collazo Bigliardi, Rodrigo Ortega Toro, Pau Talens Oliag, Amparo Chiralt Boix

Departamento Tecnología de Alimentos-Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo. Universitat Politècnica de València. Camino de Vera, s/n 46022, Valencia, Spain

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es estudiar la influencia de la incorporación del ácido cítrico en las propiedades estructurales, térmicas y fisicoquímicas de films biodegradables a base de almidón de maíz y policaprolactona (PCL), obtenidas mediante el método de moldeo por compresión, para su posterior aplicación en el envasado de alimentos. Se prepararon once formulaciones con distinta relación almidón: PCL (100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 y 0:100) con y sin ácido cítrico, la relación almidón: ácido cítrico fue de 1: 0.01. A cada una de estas formulaciones se le adicionó glicerol siendo un 30% del total del almidón presente. Se caracterizaron los films en base a sus propiedades nano- y micro-estructurales (AFM, rayos X y SEM), propiedades térmicas y propiedades físico-químicas (propiedades mecánicas, humedad, disolución en agua, ácido cítrico ligado, propiedades barrera y propiedades ópticas). Los resultados obtenidos del análisis de las propiedades nano- y micro-estructurales y propiedades térmicas parecen indicar que el ácido cítrico favorece la dispersión de un polímero en otro, aunque este efecto de miscibilidad es poco patente en las propiedades macroscópicas, salvo en las formulaciones con proporción 80 de almidón y, sobre todo con 90, donde sí parece que la miscibilidad parcial entre el almidón y la policaprolactona afecta a las propiedades de los films.

PALABRAS CLAVES: películas biodegradables, propiedades fisicoquímicas, propiedades estructurales, entrecruzamiento.

RESUM

L'objectiu del present treball és estudiar la influència de la incorporació de l'àcid cítric en les propietats estructurals, tèrmiques i fisicoquímiques de films biodegradables a base de midó de dacsa i policaprolactona (PCL), obtingudes per mitjà del mètode de modele per compressió, per a la seua posterior aplicació en l'envasament d'aliments. Es van preparar onze formulacions amb distinta relació midó: PCL (100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 i 0:100) amb i sense àcid cítric, la relació midó: àcid cítric va ser d'1: 0.01. A cada una d'estes formulacions se li va addicionar glicerol sent un 30% del total del midó present. Es van caracteritzar els films basant-se en

les seues propietats nano- i microestructurals (AFM, rajos X i SEM), propietats tèrmiques i propietats fisicoquímiques (propietats mecàniques, humitat, dissolució en aigua, àcid cítric lligat, propietats barrera i propietats òptiques). Els resultats obtinguts de l'anàlisi de les propietats nano- i microestructurals i propietats tèrmiques pareixen indicar que l'àcid cítric afavorix la dispersió d'un polímer en un altre, encara que este efecte de miscibilitat és poc patent en les propietats macroscòpiques, excepte en les formulacions amb proporció 80 de midó i, sobretot amb 90, on sí que pareix que la miscibilitat parcial entre el midó i la policaprolactona afecta les propietats dels films.

PARAULES CLAU: pel·lícules biodegradables, propietats fisicoquímiques, propietats estructurals, entrecreuament.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the influence of the addition of citric acid in the structural, thermal and physicochemical properties of corn starch and polycaprolactone (PCL) based biodegradable films and obtained by the compression molding method, for subsequent application in food packaging. Eleven formulations were prepared with different ratio starch: PCL (100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 and 0:100) with or without citric acid, the ratio starch: citric acid was 1 0.01. To each of these formulations was added glycerol being 30% of the total starch present. Films were characterized based on their properties nano-and micro-structural (AFM, SEM and X-rays), thermal and chemical properties (mechanical properties, humidity, dissolution in water, bound citric acid, optical properties and barrier properties). The results of the analysis of the properties nano-and micro-structural and thermal properties suggest that citric acid promotes the dispersion of one polymer in another, although this effect is little miscibility patent macroscopic properties except in the formulations starch ratio and 80, especially 90, where it seems that partial miscibility between starch and polycaprolactone affects the properties of the films.

KEY WORDS: Biodegradable films, physicochemical properties, structural properties, crosslinking.

1. INTRODUCCIÓN

Históricamente los polímeros a base de petróleo han suministrado la mayor parte de los materiales para la fabricación de envases, debido a que presentan numerosas características deseadas por parte del consumidor como ligereza, suavidad y transparencia (Siracusa *et al.*, 2008). Sin embargo, el uso de envases sintéticos ha generado serios problemas medioambientales por su falta de biodegradabilidad, lo que ha impulsado a la búsqueda de biopolímeros naturales como fuente de conservación y reciclaje, lo cual se convierte en una excelente opción de innovación en el

desarrollo de nuevos productos biodegradables (Bastioli, 2001). Los biopolímeros son macro-moléculas que pueden ser obtenidos a partir de fuentes naturales renovables, generalmente biodegradables y no tóxicos. Pueden ser sintetizados por medio biológico a partir de microorganismos, plantas y animales o sintetizados químicamente a partir de fuentes naturales (Flieger *et al.*, 2003) ó a partir de monómeros. Otros polímeros naturales, entre los que se encuentran polisacáridos y proteínas, se pueden extraer directamente de distintas materias primas de origen vegetal y animal.

El almidón es uno de los polisacáridos más importantes por ser un recurso renovable, de bajo coste y ampliamente disponible. Este polímero constituye más del 60% de granos de cereales y es relativamente fácil de separar de los demás componentes químicos (Lourdin *et al.*, 1995). Tiene gran importancia a nivel industrial frente a los demás biopolímeros en la producción de envases biodegradables ya que permite obtener películas continuas, homogéneas, inodoras e incoloras y con muy baja permeabilidad al oxígeno (Dole *et al.*, 2004; Liu 2005). Sin embargo, las películas de almidón presentan algunas desventajas como su fuerte carácter hidrófilo (sensibilidad al agua) y pobres propiedades mecánicas en comparación con polímeros sintéticos convencionales (Averous y Boquillon, 2004). Además, la temperatura y la humedad relativa del ambiente durante el almacenamiento, tienen efecto sobre la cristalinidad de las películas y por tanto sobre las propiedades físicas de las mismas (Rindlava *et al.*, 1997; Bergo *et al.*, 2010); por lo cual se deben añadir compuestos como plastificantes, agentes de relleno y/o agentes de entrecruzamiento para mejorar y conservar sus propiedades durante el almacenamiento. Existen diferentes tipos de plastificantes que permiten facilitar el procesado y/o aumentar la flexibilidad de las películas, como el agua, oligosacáridos, polioles y lípidos (Suyatma *et al.*, 2005). El glicerol es un poliol que se utiliza ampliamente como plastificante ya que permite disminuir las fuerzas de atracción intermoleculares en la organización tridimensional molecular, aumentando la flexibilidad y la resistencia a la fractura (Mali *et al.*, 2005a).

La policaprolactona (PCL) es un polímero termoplástico biodegradable obtenido por síntesis química a partir del petróleo crudo (Flieger *et al.*, 2003). Es resistente al agua y parece satisfacer el propósito como el componente hidrófobo (Averous *et al.*, 2000; Contreras *et al.*, 2013). Diversos autores (Matzinos *et al.*, 2002; Rosa *et al.*, 2005; Calil *et al.*, 2007) han demostrado que las mezclas de policaprolactona y almidón son fácilmente biodegradables y procesables por métodos convencionales, sin embargo, hay que mencionar que estas mezclas son incompatibles químicamente y por tanto presentan separación de fases a nivel micro-estructural, tal como sucede con mezclas de otros polímeros (Annable *et al.*, 1994; Mathew y Abraham, 2008). Una forma de incrementar el número de interacciones entre polímeros y su compatibilidad es la adición de agentes de entrecruzamiento. El ácido cítrico es un ácido orgánico barato y ampliamente utilizado en la industria agroalimentaria como agente de entrecruzamiento (Ghanbarzedh *et al.*, 2010). Es interesante utilizarlo como aditivo gracias a la presencia de varios grupos carboxilos en su estructura, que pueden interactuar con los grupos hidroxilos del almidón y mejorar las propiedades

de barrera al agua, debido a la reducción de grupos OH disponibles del almidón (Borredon *et al.*, 1997). Asimismo, los grupos carboxilo del ácido cítrico pueden formar fuertes enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo de moléculas de almidón, con el fin de prevenir la recristalización y la retrogradación (Shi *et al.*, 2007).

El objetivo del presente trabajo es estudiar la influencia de la incorporación del ácido cítrico en las propiedades estructurales, térmicas y fisicoquímicas de films biodegradables a base de almidón de maíz y policaprolactona, obtenidas mediante el método de moldeo por compresión, realizando seguimiento a sus propiedades a través del tiempo de almacenamiento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Para la elaboración de films biodegradables se utilizó almidón de maíz (Roquette S.A, Laisa, España), glicerol como plastificante (Panreac Química S.A., Castellar del Vallés, Barcelona), policaprolactona (Aldrich Chemistry, Sigma-Aldrich Co. LLC Madrid, España) y ácido cítrico como agente de entrecruzamiento (Fisher Scientific Afora, Valencia, Spain).

2.2 Diseño y preparación de las formulaciones

Se prepararon once formulaciones con distinta relación almidón: PCL (100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 y 0:100) con y sin ácido cítrico, la relación almidón:ácido cítrico fue de 1:0.01. A cada una de estas formulaciones se le adicionó glicerol siendo un 30% del total del almidón presente.

Las formulaciones se obtuvieron mezclando la cantidad necesaria de cada uno de los componentes para obtener 60 g de mezcla. El PCL se mezcló con almidón en seco y paralelamente, se mezcló el glicerol con un peso en agua igual al almidón para obtener una mezcla homogénea. Estas mezclas se realizaron por separado. Por último, se unieron ambas mezclas para proceder a la elaboración de los films. Las formulaciones obtenidas se denominaron de la siguiente manera, teniendo en cuenta la proporción de almidón, PCL y ácido cítrico: S, Sac, S90, S90ac, S80, S80ac, S70, S70ac, S60, S60ac y PCL. Siendo S películas de 100% almidón y PCL películas de 100% policaprolactona.

2.3 Obtención de los films

Para la obtención de los films, se utilizó una mezcladora μ -Scientific de dos rodillos de sobremesa (LABTECH Engineering, Tailandia), donde cada uno de los rodillos poseía un calentamiento individual (160 °C para el rodillo delantero y 155 °C para el rodillo trasero). La velocidad de los rodillos fue de 8 rpm. El proceso de mezclado se realizó durante 30 minutos utilizando palas de bambú propias del equipo para garantizar la fusión y mezcla del

almidón y demás componentes. El ácido cítrico se mezcló en todos los casos 10 minutos antes del proceso de homogenización en la mezcladora de rodillos. Posteriormente, se almacenaron las masas durante 72 horas a 25 °C, en un desecador a 53% de humedad relativa (HR), utilizando una disolución saturada de nitrato de magnesio 6-hidrato (Panreac Química, S.A. Castellar del Vallés, Barcelona, España). Transcurrido ese tiempo, se realizó el prensado de la masa en una prensa hidráulica μ -Scientific de sobremesa (LABTECH Engineering, Tailandia). Inicialmente se precalienta la mezcla durante 5 minutos, luego se prensa durante 2 minutos a presiones bajas (varía entre 0-30 bar según la formulación) y 6 minutos a presiones altas (según la formulación varía entre 30-130 bar). Por último, se realiza una etapa de enfriamiento durante 3 minutos. Se prensaron 4 g de mezcla para obtener cada película. Los films fueron almacenados en desecadores herméticos a 25°C y 53% HR aproximadamente durante 1 semana para caracterizar el tiempo inicial y durante 5 semanas para caracterizar el tiempo final.

2.4 Caracterización de los films

2.4.1 ESPESOR Y EXTENSIBILIDAD DE LOS FILMS

El espesor de las películas se midió con un micrómetro digital electrónico (Palmer–Comecta, Spain,+/-0.001 mm) en 6 posiciones aleatorias. Todos los análisis se realizaron con films acondicionados durante 4 semanas a 25°C y 53 % de humedad relativa. Por otro lado, se determinó la extensibilidad de los films, entendiéndose como el área por unidad de masa ocupada por los films después del prensado.

2.4.2 PROPIEDADES NANO-Y MICRO-ESTRUCTURALES

2.4.2.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El análisis de la microestructura de los films se realizó a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Se obtuvieron imágenes transversales y longitudinales de los films mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-5410 (Japón). Las muestras se acondicionaron una semana con pentóxido de fósforo (Panreac Química, S.A.). A continuación se cortaron fragmentos de film de 4 x 4 mm y se montaron en portas de cobre mediante cinta adhesiva de doble cara. Las muestras se recubrieron con oro y se observaron usando un voltaje de aceleración de 10 kV.

Por otro lado, la topografía superficial de los films se estudió en un microscopio de fuerza atómica (Multimode 8, Bruker AXS, Santa Barbara, USA) con un controlador electrónico NanoScope[®] V en modo Peak-Force QNM. Se cortaron tres muestras cuadradas de 1 x 1 cm aproximadamente por formulación, y se realizó un barrido superficial sobre un área de 20 x 20

μm y con un límite vertical máximo de $6 \mu\text{m}$ impuesto por el equipo. De acuerdo con el método ASME B46.1 (1995), se calcularon los siguientes parámetros estadísticos relacionados con la rugosidad de la superficie en cada imagen tridimensional obtenida:

- a. Rugosidad promedio (R_a): promedio aritmético de los valores absolutos de las desviaciones de la altura respecto a un plano medio.
- b. Rugosidad media cuadrática (R_q): raíz cuadrada del promedio de las desviaciones de altura desde un plano medio (ZJ) al cuadrado.
- c. Factor de rugosidad (r): Porcentaje de área superficial tridimensional al área superficial bidimensional producida por la proyección sobre un plano.

2.4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para observar el patrón de difracción de rayos X de los films a tiempo inicial y final, se utilizó un difractómetro (XRD, Bruker AXS/D8 Advance) trabajando con un objetivo de tubo de rayos X de cobre fijado a 40 kV y 40 mA, cámaras de 1 mm, 8 mm y un filtro de níquel. Los patrones de difracción se registraron a 2θ desde 5° a 30° en muestras de $4 \times 4 \text{ cm}$.

2.4.3 ANÁLISIS TÉRMICO

Para conocer el comportamiento térmico de los films, se empleó un calorímetro diferencial de barrido (DSC 1 Star^e System, Mettler-Toledo Inc., Suiza). Las muestras se introdujeron en crisoles que son sellados pinchados para favorecer la pérdida de humedad. Las curvas fueron obtenidas usando doble barrido, en el primer barrido se eliminó la humedad. Primero se empleó un barrido de -80°C a 160°C a una velocidad de $50^\circ\text{C}/\text{min}$, del cual se analizó el endotermo de fusión de PCL. A continuación, se redujo la temperatura hasta -80°C utilizando la misma velocidad (en este barrido se analizó la cristalización de PCL) y por último, se calentó nuevamente hasta 160°C a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (en este barrido se analizó la transición vítrea del almidón). Se registró el peso inicial y final del crisol para valorar la pérdida de agua durante el primer calentamiento.

2.4.4 ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO

2.4.4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas de los films fueron determinadas con una prensa universal (TA.XT.plus model, Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra) de acuerdo al método estándar D882 (ASTM, 1992). Para cada formulación, se cortaron muestras rectangulares (25 mm por 100 mm). Éstas se colocaron en unas pinzas para ensayos de extensión (modelo A/TG, Stable Micro Systems, Haslemere, Inglaterra). La separación inicial de las pinzas y la velocidad de elongación del film fueron 50 mm y $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Las curvas fuerza-distancia obtenidas en el ensayo se transformaron en curvas de tensión (σ)-deformación de Henky (ϵ_H) que permitieron obtener los parámetros módulo de elasticidad (EM), tensión de fractura (TS) y deformación en el punto de fractura (ϵ).

2.4.4.2 CONTENIDO DE HUMEDAD (X_w)

Los films previamente acondicionados a 53 % HR fueron secados a 60 °C durante 24 h en una estufa de convección natural (J.P. Selecta, S.A. Barcelona, España) y posteriormente, trasladados a un desecador hermético con una disolución saturada de pentóxido de fósforo (Panreac Química, S.A. Castellar de Vallés, Barcelona) para ajustar la humedad relativa a 0% aproximadamente y 25 °C durante 2 semanas. Los datos representan la media de 3 muestras.

2.4.4.3 PROPIEDADES BARRERA

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) de los films se determinó mediante una modificación del método gravimétrico E96-95 (ASTM, 1995) (Mc Hugh et al., 1993). Se emplearon copas de permeabilidad Payne (Elcometer SPRL, Hermelle/s Argenteau, Bélgica) de 3,5 cm de diámetro. En el interior de las copas de permeabilidad se añadieron 5 mL de agua destilada. Las copas fueron introducidas en un desecador equilibrado con una disolución saturada de nitrato magnésico (53 % de HR a 25 °C) y éste, a su vez, en una cámara a una temperatura controlada a 25 °C. El estudio de la permeabilidad se realizó mediante controles de peso de cada copa con una balanza electrónica ($\pm 0,00001$ g) (ME36S Sartorius, Alemania) a intervalos de 2 horas durante un periodo de tiempo de 24 h, siguiendo la metodología descrita por Fabra *et al.*, 2008.

Por otra parte, se realizó una prueba de disolución en agua depositando muestras en agua bidestilada en una proporción de 1:10 film: agua, realizándose por triplicado para cada formulación. Luego fueron trasladadas a una estufa de convección natural (J.P. Selecta, S.A. Barcelona, España) durante 24 h a 60 °C para eliminar el agua libre. Por último, se trasladaron a un desecador con pentóxido de fósforo a 25°C durante 15 días para eliminar el agua ligada. Se tomó el peso inicial y final de la muestra, siendo la diferencia la masa de film disuelta en agua.

Para determinar la permeabilidad al oxígeno de los films (OP), se utilizó un equipo Ox-Tran 1/50 (Mocon, Minneapolis, USA) a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 53 %. Se consideró el método estándar D3985-95 (ASTM, 2002) para realizar al menos 3 medidas por formulación.

2.4.4.4 PROPIEDADES ÓPTICAS

La transparencia de los films se determinó a partir de los espectros de reflexión (400-700 nm) medidos sobre fondo blanco y fondo negro, usando un espectrocólorímetro MINOLTA, modelo CM-3600d (Minolta Co., Tokio, Japón). La teoría de Kubelka-Munk de dispersión múltiple se aplicó para

obtener la transmitancia interna de los films (Ti), que se correlaciona con la transparencia de los mismos.

En relación al brillo, éste se midió sobre la superficie libre de los films durante el secado considerando tres ángulos de incidencia 20°, 60° y 85° de acuerdo al método estándar D523 (ASTM, 1999) y usando un brillómetro de superficie (Multi.Gloss 268, Minolta, Alemania). Las medidas se realizaron a tres films por formulación y cada uno por triplicado. Los resultados se expresan como unidades de brillo en relación a una superficie pulida de cristal negro estándar que tiene un valor de brillo cercano a 100.

2.5 Análisis estadístico

El análisis estadístico de los datos se realizó mediante el análisis de la varianza (ANOVA) utilizando el programa Statgraphics Plus para Windows 5.1 (Manugistics Corp., Rockville, MD). Para discernir entre las medias se utilizó el procedimiento de las menores diferencias significativa de Fisher con un nivel de confianza del 95 %.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espesor y extensibilidad de los films

La Tabla 1 muestra los valores de espesor y extensibilidad correspondiente a cada una de las formulaciones estudiadas.

TABLA 1. Espesor y extensibilidad para las diferentes formulaciones a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Espesor (μm)	Extensibilidad (cm^2/g)
S	268 (28) ^e	24.0 (1.0) ^{ab}
Sac	216 (26) ^c	32 (4) ^d
S90	290 (24) ^e	23.9 (0.3) ^{ab}
S90ac	293 (27) ^e	22.7 (0.7) ^a
S80	221 (9) ^{cd}	32 (2) ^d
S80ac	239 (17) ^d	27 (2) ^{bc}
S70	224 (9) ^{cd}	31.1 (1.1) ^{cd}
S70ac	227 (11) ^{cd}	29.8 (0.6) ^{cd}
S60	168 (13) ^b	45 (6) ^e
S60ac	172 (14) ^b	41 (2) ^e
PCL	149 (17) ^a	57 (9) ⁱ

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

Se observa que la PCL posee menor espesor y mayor extensibilidad, entendida como la superficie que ocupa 1 gramo de formulación al ser sometida al proceso de moldeo por compresión, en comparación con el resto de muestras debido a su mayor capacidad de flujo durante la compresión. A partir de la muestra con un 60% de almidón, el espesor tiende a aumentar a medida que se incrementa el porcentaje de almidón, y por tanto, la extensibilidad disminuye ya que el almidón es menos extensible que la PCL pura. Se observa que los resultados obtenidos en la presencia de ácido cítrico no proporciona diferencias significativas ($p > 0.05$) respecto a las muestras que no lo contienen, debido a que el efecto plastificante del mismo se ve enmascarado por la PCL, excepto en la muestra Sac que es más extensible que el almidón sin ácido cítrico y tiene menos espesor.

3.2 Propiedades nano- y micro-estructurales

3.2.1 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En la Tabla 2 se presentan los parámetros de rugosidad superficial Ra, Rq y r obtenidas mediante Microscopía de Fuerza Atómica para las formulaciones estudiadas.

TABLA 2. Parámetros estadísticos de rugosidad superficial obtenida mediante Microscopía de Fuerza Atómica para cada una de las formulaciones. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Rugosidad superficial		
	Ra (nm)	Rq (nm)	r (%)
S	215 (61) ^a	263 (63) ^a	6.1 (0.9) ^{cde}
Sac	165 (59) ^a	206 (72) ^a	2 (0.2) ^e
S90	198 (60) ^a	247 (65) ^a	13 (5) ^{ab}
S90ac	148 (30) ^a	200 (38) ^a	3.2 (1.2) ^{de}
S80	202 (26) ^a	255 (26) ^a	8 (3) ^{bcd}
S80ac	390 (216) ^b	497 (263) ^b	14 (4) ^a
S70	220 (57) ^a	271 (68) ^a	8 (3) ^{bcd}
S70ac	199 (58) ^a	265 (72) ^a	11 (3) ^{bcd}
S60	163 (60) ^a	210 (79) ^a	5.6 (1.4) ^a
S60ac	163 (26) ^a	214 (26) ^a	9.2 (1.3) ^{abc}
PCL	154 (16) ^a	195 (25) ^a	6.0 (0.9) ^a

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

En la mayoría de casos no se observan diferencias significativas en las muestras. La formulación S80ac presenta un valor significativamente mayor para Ra y Rq, la formulación que registró menor valor Ra fue S90ac y la película de menor valor Rq fue PCL. Además es posible observar una ligera tendencia a disminuir la rugosidad superficial al adicionar ácido cítrico. Por otro lado, al tratarse de una propiedad de topografía superficial es necesario tener en cuenta que el proceso de moldeo por compresión por el que se obtienen las películas también repercute, pudiendo enmascarar la influencia de algunos componentes.

Las Figuras 1 y 2 muestran las micrografías SEM de la sección transversal de las películas.

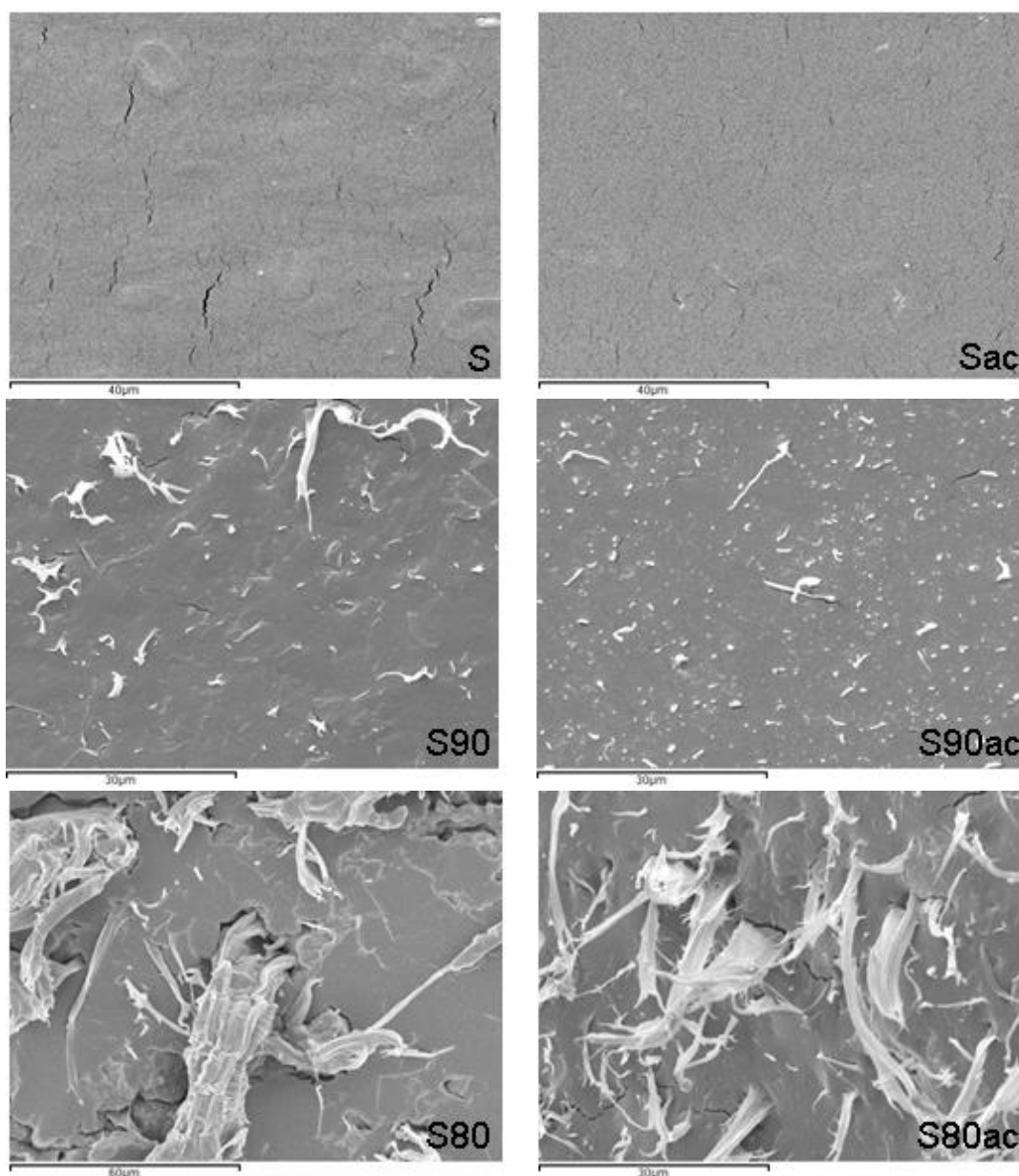


FIGURA 1. Micrografías SEM de la sección transversal para las formulaciones S, Sac, S90, S90ac, S80 y S80ac.

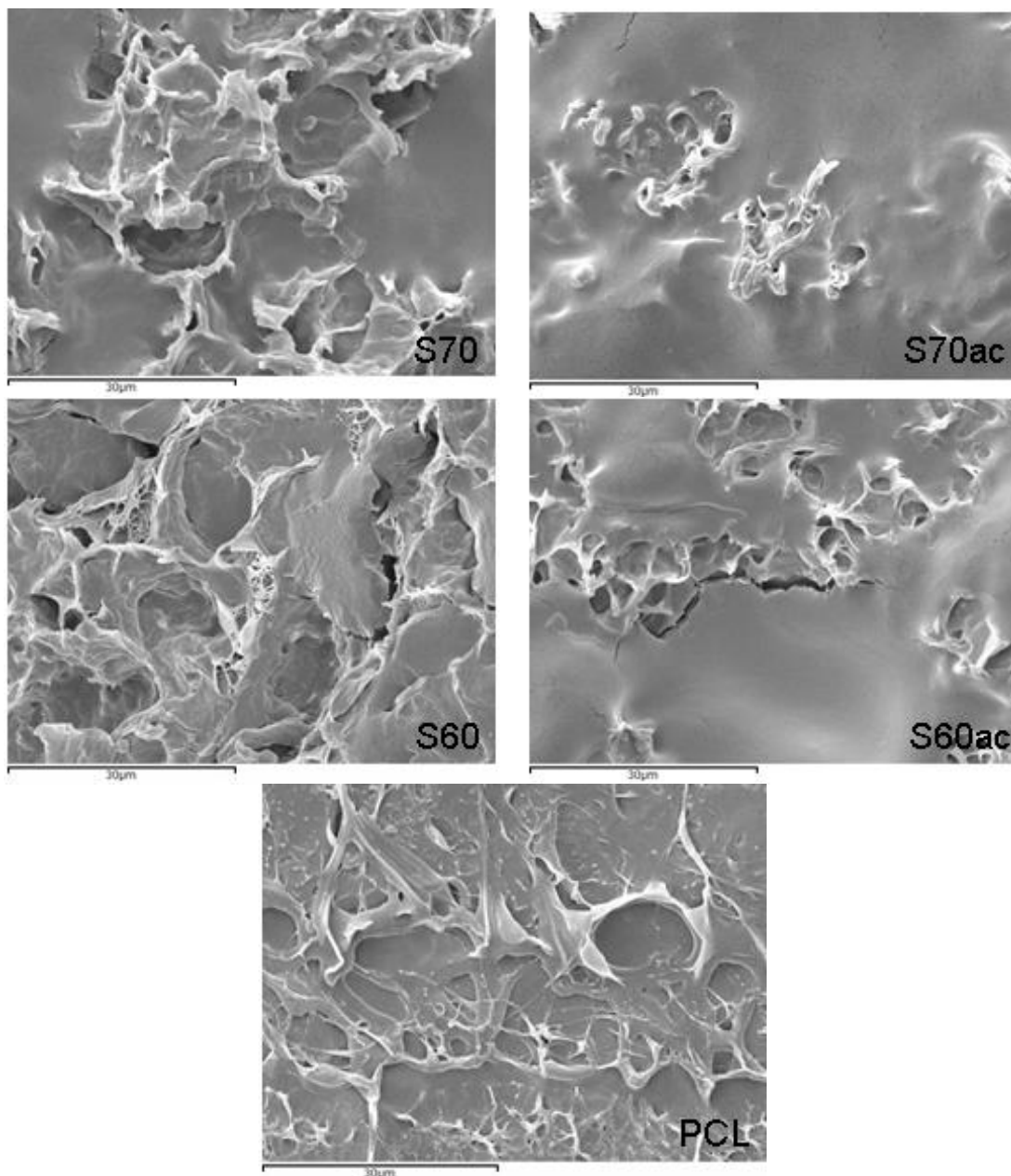


FIGURA 2. Micrografías SEM de la sección transversal para las formulaciones S70 y S70ac, S60, S60ac, y PCL.

Cuando se adiciona PCL al sistema se genera una matriz polimérica heterogénea donde puede observarse la falta de miscibilidad entre la PCL y el almidón debido a su incompatibilidad química. A medida que se aumenta la cantidad de PCL su presencia en la matriz se hace cada vez más evidente, pasando de pequeños fragmentos aislados a una distribución aleatoria donde alternan las zonas ricas en almidón y las zonas ricas en PCL.

Al adicionar ácido cítrico se observa que la interacción polimérica cambia. En primer lugar, la formulación control forma una matriz continua y homogénea con algunas grietas. Cuando se adiciona ácido cítrico a esta formulación desaparecen las grietas sugiriendo la formación de una matriz

menos frágil, esto se debe principalmente a que la acidez del ácido cítrico promueve la fragmentación y disolución de los gránulos de almidón y además junto al glicerol provocan la disrupción de los puentes de hidrógeno inter- e intra-moleculares plastificando el almidón bajo condiciones de cizalla y temperatura (Jiugao *et al.*, 2005; Ma *et al.*, 2009) por lo que finalmente se obtiene una matriz de apariencia más homogénea y menos frágil.

Por otro lado, cuando se adiciona ácido cítrico en presencia de PCL se aprecia un cambio en la estructura. En las formulaciones S90 y S80 la estructura de PCL pasa a ser más fina y aparentemente con mejor distribución en la matriz de almidón. En las formulaciones S70 y S60 la adición de ácido cítrico origina un cambio estructural menos acusado. El cambio en la estructura probablemente sea inducido por la esterificación de los grupos hidroxilos del almidón, que en condiciones de temperatura y baja humedad reaccionan con los grupos carboxilo del ácido cítrico generando esterificación en la molécula de almidón. Tal como proponen Reddy y Yang (2010), estos grupos al ser químicamente más compatibles con la PCL podrían mejorar el grado de miscibilidad de ambos polímeros que aparentemente es mayor en las muestras S90 y S80.

3.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 3 muestra los patrones de difracción de rayos-X de las formulaciones estudiadas a tiempo inicial y tiempo final. En todas las formulaciones, exceptuando 100% PCL, se aprecian las formas cristalinas típicas de la amilosa V a 2θ : 7° , 14° , 20° aproximadamente (Lesmes *et al.*, 2009). A medida que aumenta el contenido de PCL los picos típicos del almidón se hacen más tenues, pudiéndose diferenciar únicamente el pico a 2θ : 14° . Si se observa el difractograma de la PCL se aprecia que los picos son más finos e intensos, lo que refleja el mayor tamaño de las zonas cristalinas, concretamente a 2θ : 22° y 24° (Mark, 1999), y no se observa la respuesta de las zonas amorfa de forma acentuada. A medida que aumenta el contenido de policaprolactona en los films va desapareciendo la zona amorfa típica del almidón, se atenúa también la intensidad de sus picos característicos. Los espectros son cada vez más parecidos a la formulación de PCL pura. Asimismo, se observa para S60 y S70 un aumento en la intensidad de los picos de difracción, indicando un incremento en la cristalinidad del material. Por otra parte se observan desplazamientos de picos al agregar ácido cítrico lo que sugiere la formación de otras formas polimórficas en la matriz. Es destacable este hecho de que en los films con PCL la señal amorfa se atenúa de forma marcada durante el almacenamiento de los films, lo que indica una reorganización estructural de los polímeros en este periodo. Así mismo, la incorporación de ácido cítrico a los films con PCL parece limitar su grado de cristalinidad ya que disminuye la intensidad de los picos característicos a los dos tiempos de almacenamiento.

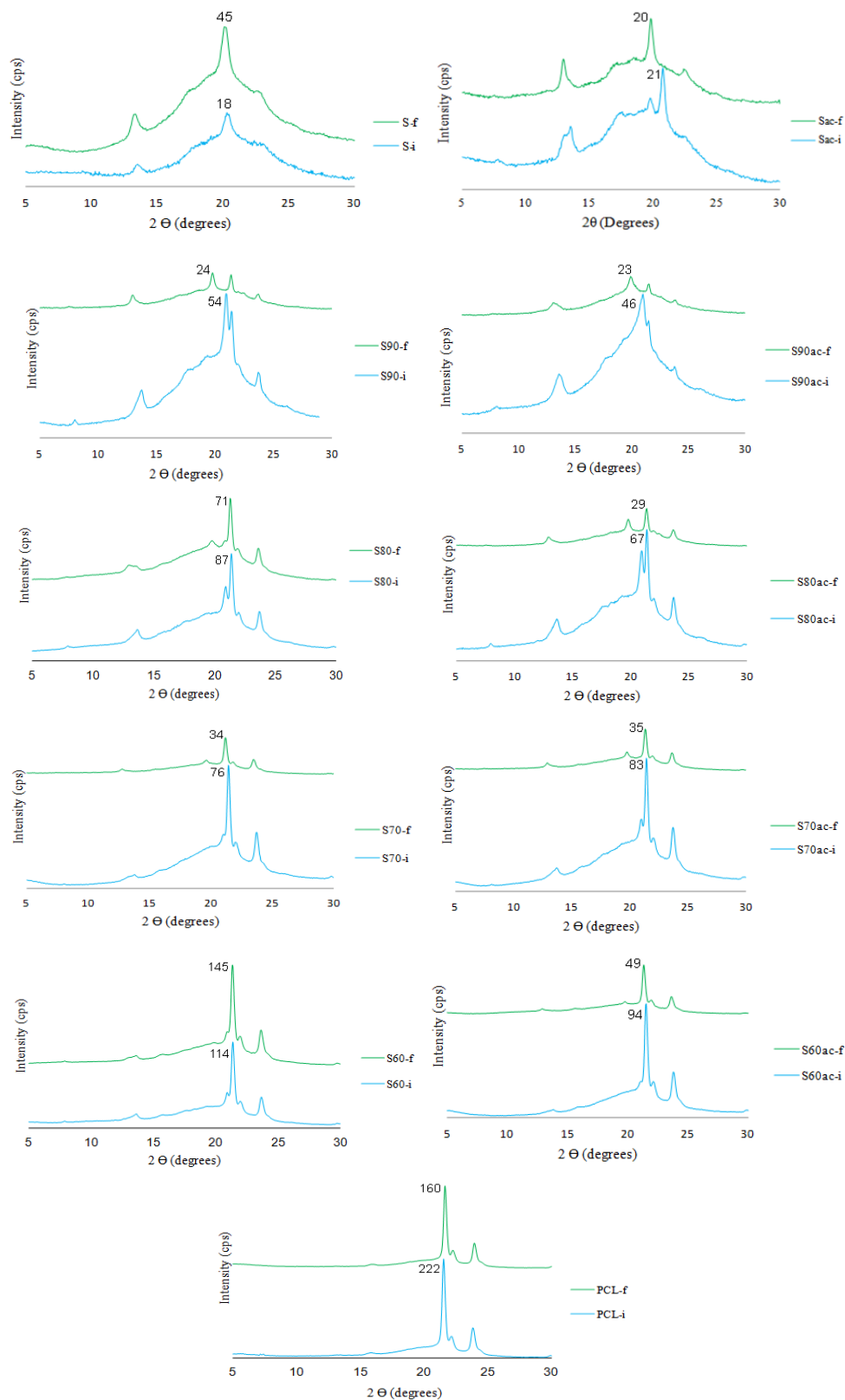


FIGURA 3. Patrones de difracción de rayos-X de las formulaciones estudiadas a tiempo inicial (parte inferior) y tiempo final (parte superior). Se indica el valor de intensidad del pico máximo para facilitar la comparación.

3.3 Análisis térmico

La Tabla 3 presenta las temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión del almidón, así como sus valores de entalpía de cristalización y fusión, para las formulaciones acondicionadas a tiempo inicial en pentóxido de fosforo a 25°C. No se presentan datos de fusión y cristalización para las formulaciones S90 y S90ac, ni datos de temperatura de transición vítrea para S60 y S60ac, ya que los termogramas obtenidos para estas formulaciones presentaron señales muy débiles.

TABLA 3. Temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión, y entalpías de cristalización y fusión de las películas estudiadas.

Formulación	Transición vítrea		Cristalización		Fusión	
	T _{g0} (°C)	T _{gm} (°C)	T ₀ (°C)	ΔH (J/g PCL)	T ₀ (°C)	ΔH (J/g PCL)
SG	111.2 (1.4) ^a	125 (4) ^a				
SGac	106 (2) ^c	119 (2) ^b				
S90	95.1 (1.1) ^e	105 (4) ^e				
S90ac	91 (3) ^f	103 (2) ^e				
S80	99 (2) ^a	113 (2) ^c	17.5 (0.4) ^c	56.1 (0.8) ^{bc}	51.20 (0.10) ^{ab}	90.40 (0.09) ^b
S80ac	91.6 (0.8) ^f	108.3 (0.6) ^d	11.9 (0.5) ^a	39.2 (0.1) ^a	51.7 (0.5) ^{ab}	74 (2) ^a
S70	108 (2) ^b	122.4 (1.5) ^a	15.4 (0.2) ^b	60.7 (1.2) ^c	52.8 (0.2) ^{cd}	86.9 (1.3) ^b
S70ac	97 (2) ^{de}	113 (2) ^c	18.7 (0.3) ^d	54 (3) ^b	53.8 (0.3) ^d	83 (3) ^{ab}
S60			17.1 (0.2) ^c	55 (6) ^{bc}	51 (2) ^{ab}	84 (9) ^{ab}
S60ac			16.76 (0.16) ^c	53 (2) ^b	53.660 (0.014) ^d	81 (5) ^{ab}
PCL			17.5 (0.4) ^c	55 (2) ^{bc}	50.1 (0.3) ^a	82.0 (1.2) ^{ab}

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

Se observa que el valor de T_m inicial de la PCL es de 50 °C aproximadamente y el valor de la entalpía de fusión alrededor de -80 J/g, de acuerdo a lo reportado en otras publicaciones (Mark, 1999). Se puede apreciar que T_m no cambia significativamente por el efecto de mezcla con los otros componentes, lo que sugiere la baja solubilidad de estos en PCL. La entalpía de fusión en los films con mezcla, cuando se refiere por g de PCL no presenta una disminución por el efecto de mezcla, lo que indica que los componentes no tienen un efecto inhibitorio de la cristalización. Únicamente en la muestra con proporción 80 de almidón y ácido cítrico se obtiene un valor significativamente más bajo de la entalpía de fusión lo que podría indicar una cierta inhibición, en este caso de la cristalización de la

PCL. Shi *et al.*, 2008 en su investigación sobre el efecto del ácido cítrico en las propiedades de mezclas entre polivinil alcohol y almidón también encuentran un efecto de la adición de ácido cítrico.

La temperatura inicial de cristalización para PCL es cercana a 17.5 °C, siempre inferior a la de fusión por los efectos cinéticos del proceso. En cuanto a la temperatura de transición vítrea de la fase almidón el valor de la Tg inicial para la formulación control es cercana a 110°C observándose una ligera disminución al adicionar ácido cítrico. Esto sugiere que la presencia de ácido cítrico podría disminuir el peso molecular promedio de las cadenas de almidón por un efecto de hidrólisis ácida incrementando con ello su plasticidad (Yu *et al.*, 2005). También se observa el mismo efecto en las formulaciones con PCL al adicionar ácido cítrico. A su vez, la incorporación de PCL al almidón tiene también un efecto ligeramente depresor de la Tg, lo que sugiere una pequeña miscibilidad de estas moléculas con menor peso molecular promedio en la fase almidón.

Los cambios presentados en Tm y Tg fueron más marcados en las formulaciones con alto contenido en almidón (S90 y S80), lo que podría indicar que en estas proporciones se hacen más patentes los efectos de mezcla (miscibilidad parcial de PCL en almidón), especialmente en presencia de ácido cítrico.

3.4 Análisis físico-químico

3.4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

La Tabla 4 muestra los valores de los parámetros de las propiedades mecánicas: módulo de elasticidad (EM), tensión de fractura (TS) y deformación hasta el punto de fractura (E) a tiempo inicial y final. De forma general se observa que las propiedades mecánicas se ven más afectadas cuando el porcentaje de almidón predomina (S, S90 y S80) frente a PCL. La policaprolactona es un polímero dúctil, capaz de someterse a grandes deformaciones, a pesar de ello, posee un módulo relativamente bajo haciéndola incapaz de utilizarla en las aplicaciones donde se requiere alta rigidez. Por tanto, la presencia de almidón en las mezclas puede contribuir a mejorar su módulo (Avella *et al.*, 2000). Los resultados obtenidos demuestran que cuando se adiciona PCL el módulo de elasticidad se hace mayor que el módulo de las formulaciones que solamente contienen 100% de almidón o 100% de PCL. Además, Avella *et al.* (2000) observaron que la adición de almidón, sin ningún compatibilizador, actúa como material de relleno, aumentando el módulo de Young de PCL hasta el doble. De los datos de deformación hasta el punto de fractura se destaca el comportamiento de S90ac y S80ac que en presencia de ácido cítrico incrementa drásticamente su capacidad de elongación, conservándose bastante elástico S90ac durante el tiempo de almacenamiento. Investigaciones realizadas por Sreedhar *et al.* (2005) muestran que los agentes de entrecruzamiento, a menudo, tienen efectos contrarios a los reportados en el actual trabajo sobre las propiedades mecánicas. En general, TS aumenta y E disminuye a medida que se incrementa el porcentaje del agente de entrecruzamiento. Para las formulaciones que

contienen ácido cítrico TS disminuye, excepto en S60ac. Al adicionar ácido cítrico a la matriz se esterifica el almidón dándole mayor compatibilidad química con la PCL, en virtud a esta interacción entre los polímeros las propiedades de las películas se ven afectadas, sobre todo cuando predomina el almidón (S90 y S80), ya que el efecto de entrecruzamiento que puede tener el ácido cítrico no se ve enmascarado por un exceso de policaprolactona, tal como fue revelado por las pruebas de calorimetría diferencial de barrido. Debido a que este polímero tiene propiedades elastómeras (700% de extensibilidad en estado puro, Mark, 1999) es capaz de aumentar bruscamente la elasticidad de la matriz global, disminuyendo TS y EM, este comportamiento se observa claramente en S90ac y S80ac. Para autores como Ghanbarzadeh *et al.* (2011), las tendencias de sus matrices fueron opuestas a las de la actual investigación, debido a que la capacidad elástica de PCL es mucho más alta que la de derivados de celulosa como el CMC, por lo cual la interacción con la matriz polimérica también difiere. Además, el ácido cítrico residual en las mezclas probablemente jugó un papel como plastificante y redujo las interacciones entre las macromoléculas, que a su vez dio lugar a la disminución de TS y aumentar E (Ghanbarzadeh *et al.*, 2011).

TABLA 4. Propiedades mecánicas de las distintas formulaciones a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	EM (MPa)		TS (MPa)		E (%)	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
S	278 (75) ^{c1}	587 (65) ^{c2}	10 (2) ^{b1}	15.7 (1.2) ^{b2}	28 (10) ^{cd1}	4.1 (0.4) ^{c2}
Sac	316 (90) ^{c1}	652 (63) ^{c2}	8 (2) ^{cd1}	19 (3) ^{cd2}	11 (3) ^{b1}	5 (2) ^{b2}
S90	184 (18) ^{b1}	374 (92) ^{b2}	8.4 (0.9) ^{cd1}	4.8 (1.3) ^{cd2}	34 (6) ^{d1}	4.2 (0.5) ^{d2}
S90ac	47 (20) ^{a1}	289 (99) ^{a2}	3.7 (0.4) ^{f1}	10 (3) ^{f2}	59 (13) ^{e1}	29 (7) ^{d2}
S80	405 (82) ^{d1}	719 (72) ^{c2}	9 (3) ^{c1}	9.9 (0.9) ^{c1}	3.5(1.2) ^{a1}	1.7 (0.5) ^{a2}
S80ac	189 (57) ^{b1}	373 (99) ^{b2}	6.7 (0.9) ^{e1}	8 (2) ^{e1}	25 (8) ^{c1}	3.3 (1.2) ^{abc2}
S70	557 (35) ^{f1}	469 (87) ^{f1}	8.5 (0.7) ^{c1}	7.4 (0.9) ^{c1}	1.9 (0.3) ^{a1}	2.1 (0.4) ^{c1}
S70ac	513 (67) ^{ef1}	293 (96) ^{ef2}	7 (2) ^{cde1}	8.3 (1.4) ^{cde1}	1.9 (0.7) ^{a1}	5.6 (1.2) ^{a2}
S60	390 (56) ^{d1}	662 (67) ^{c2}	7.2 (0.9) ^{de1}	7.1 (0.6) ^{d1}	2.7 (0.6) ^{a1}	2.0 (0.5) ^{ab1}
S60ac	470 (64) ^{d1}	482 (95) ^{e1}	8.6 (1.0) ^{c1}	7.4 (1.2) ^{c1}	2.9 (1.1) ^{a1}	2.4 (0.2) ^{ab1}
PCL	304 (11) ^{c1}	314 (51) ^{c1}	---	---	---	---

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

Diferentes números superíndices dentro de la misma fila indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

3.4.2 CONTENIDO EN HUMEDAD, DISOLUCIÓN EN AGUA y ÁCIDO CÍTRICO LIGADO

La Tabla 5 muestra los valores del contenido de humedad, disolución en agua y ácido cítrico ligado correspondientes a las formulaciones estudiadas a tiempo inicial (una semana de acondicionamiento) y final (cinco semanas de acondicionamiento).

TABLA 5. Contenido de humedad (Xw: g agua/g película seca), solubilidad en agua (g película disuelta/ g película seca final) y ácido cítrico ligado (g ac ligado/g ac total) para las diferentes formulaciones a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Xw		Disolución en agua		Acido cítrico ligado
	Inicial	Final	Inicial	Final	
S	0.0613 (0.0006) ^{g1}	0.079 (0.004) ^{g2}	0.19 (0.07) ^{d1}	0.24 (0.05) ^{d1}	
Sac	0.063 (0.002) ^{gh1}	0.063 (0.002) ^{d1}	0.35 (0.03) ^{f1}	0.371 (0.012) ^{f1}	0.80 (0.03) ^a
S90	0.0664 (0.0004) ^{h1}	0.074 (0.003) ^{f2}	0.120 (0.009) ^{bc1}	0.138 (0.002) ^{bc2}	
S90ac	0.0543 (0.0007) ^{ef1}	0.0713 (0.0005) ^{f2}	0.328 (0.005) ^{f1}	0.331 (0.005) ^{f1}	0.84 (0.03) ^a
S80	0.0535 (0.0008) ^{e1}	0.061 (0.002) ^{cd2}	0.132 (0.003) ^{bc1}	0.137 (0.013) ^{b1}	
S80ac	0.055 (0.002) ^{ef1}	0.06161 (0.00015) ^{d2}	0.362 (0.013) ^{f1}	0.32 (0.02) ^{f2}	0.86 (0.03) ^a
S70	0.057 (0.003) ^{f1}	0.063 (0.004) ^{d2}	0.099 (0.003) ^{b1}	0.106 (0.006) ^{b1}	
S70ac	0.047 (0.003) ^{d1}	0.0578 (0.0005) ^{c1}	0.24 (0.02) ^{e1}	0.3 (0.02) ^{e2}	0.81 (0.04) ^a
S60	0.0409 (0.0006) ^{c1}	0.046 (0.002) ^{b2}	0.13 (0.03) ^{bc1}	0.13 (0.02) ^{b1}	
S60ac	0.03331 (0.00014) ^{b1}	0.0458 (0.0014) ^{b2}	0.16 (0.02) ^{cd1}	0.19 (0.02) ^{cd1}	0.83 (0.04) ^a
PCL	0.003 (0.002) ^{a1}	0.0021 (0.0005) ^{a1}	0.00022 (0.00011) ^{a1}	0.0004 (0.0002) ^{a1}	

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

Diferentes números superíndices dentro de la misma fila indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

Los resultados obtenidos en el análisis de humedad demuestran que la presencia de PCL tiene efecto sobre la mezcla, ya que el contenido en humedad disminuye a medida que se incorpora PCL debido a su carácter hidrófobo. Las muestras S90ac, S70ac, y S60ac presentan valores de humedad significativamente menores en comparación a las que no contienen ácido cítrico, esto sugiere una posible reacción de esterificación de los grupos hidroxilo (-OH) del almidón, especialmente de los grupos -OH terminales presentes en la amilopectina, siendo promovida por el ácido cítrico tal como lo mencionan Reddy y Yang (2010), generando mayor hidrofobicidad en la matriz polimérica. Además, se puede observar que con el tiempo de almacenamiento hay ganancia de humedad independientemente si hay ácido cítrico en la formulación, exceptuando para el PCL puro. Lo que indica que las muestras no estaban en equilibrio a la primera semana de almacenamiento.

Los valores de solubilidad en agua presentaron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las muestras con y sin ácido cítrico. Se observa que al adicionar ácido cítrico en la formulación se incrementa la solubilidad en agua, mientras que las muestras que no lo contienen presentan valores bajos. Este incremento en la solubilidad podría estar relacionado con una hidrólisis parcial de las cadenas de almidón, provocada por el ácido que conllevaría la disminución del peso molecular promedio de las cadenas y el aumento de su solubilidad en agua. Esto es coherente con el efecto detectado en la Tg. Este efecto ha sido observado también por otros autores tales como Borredon *et al.*, 1997y Shi *et al.*, 2007.

Los valores de ácido cítrico ligado por ácido cítrico total determinados mediante valoración con NaOH (0.1 N) del agua sobrenadante de la prueba de solubilidad en agua, no presentan diferencias notables entre sí oscilando entre 0.80 y 0.86 g de ácido cítrico ligado/ g de ácido cítrico total. Dada la proporción constante entre almidón y ácido cítrico, esto sugiere que el ácido cítrico no actúa directamente sobre el PCL y/o que la presencia de este polímero no afecta la reacción de esterificación del almidón.

3.4.3 PROPIEDADES BARRERA

La Tabla 6 muestra los valores obtenidos de permeabilidad al vapor de agua (WVP) y los valores de permeabilidad al oxígeno (OP) para los films, a una temperatura de 25°C y una humedad relativa de 53% HR a tiempo inicial y final.

En el análisis de la permeabilidad al vapor de agua, se observa que la presencia de PCL provoca un descenso de la misma debido a su fuerte carácter hidrófobo. La PCL tiene un efecto más pronunciado que el ácido cítrico, sin embargo, se observa valores ligeramente menores de WVP en aquellas muestras que lo contienen, ya que la formación de grupos acilo propios de la esterificación provoca un aumento de la hidrofobicidad del material y por tanto un mayor impedimento al paso de moléculas de vapor de agua a través del material. En cuanto al tiempo de almacenamiento, no se observan diferencias significativas.

En el análisis de permeabilidad al oxígeno no se presentan los valores para las formulaciones S y PCL, debido a que el rango de sensibilidad del equipo usado no es el adecuado, siendo S poco permeable al oxígeno y PCL muy permeable al oxígeno. Los resultados obtenidos demuestran que a medida que se aumenta el porcentaje de PCL en la formulación, los valores de permeabilidad al oxígeno también aumentan, y la adición de ácido cítrico no parece tener un efecto notable sobre esta propiedad. En cuanto al tiempo de almacenamiento, no se observan diferencias significativas entre los valores obtenidos en ambos casos.

TABLA 6. Permeabilidad al vapor de agua (WVP) y al oxígeno (OP) para las distintas formulaciones a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	WVP (g·mm·kPa ⁻¹ ·h ⁻¹ ·m ⁻²)		OP · 10 ¹³ (cm ³ ·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
S	18.1 (1.4) ^{a1}	16 (2) ^{a1}	---	---
Sac	12 (3) ^{bce1}	15.6 (1.2) ^{a1}	0.26 (0.05) ^{ab1}	0.281 (0.004) ^{ab1}
S90	14.5 (0.7) ^{b1}	15.8 (1.2) ^{a1}	0.22 (0.09) ^{ab1}	0.23 (0.15) ^{ab1}
S90ac	13.0 (1.4) ^{bc1}	15 (2) ^{a1}	0.4 (0.2) ^{a1}	0.54 (0.06) ^{ab1}
S80	11 (2) ^{cd1}	9.3 (0.6) ^{cd1}	6.5 (0.3) ^{bc1}	6 (3) ^{c1}
S80ac	10.0 (0.6) ^{de1}	10.8 (1.0) ^{c1}	2.4 (0.3) ^{ab1}	3.9 (0.2) ^{bc2}
S70	7.5 (0.7) ^{f1}	10.4 (0.7) ^{bc2}	17.0 (0.9) ^{d1}	14.6 (1.1) ^{d1}
S70ac	6.3 (0.7) ^{f1}	8.5 (0.3) ^{d1}	11.6 (1.2) ^{cd1}	12 (2) ^{d1}
S60	8 (2) ^{ef1}	5.4 (0.4) ^{e1}	33.3 (11.5) ^{e1}	26 (3) ^{e1}
S60ac	2.9 (0.8) ^{g1}	3.55 (0.11) ^{e1}	24 (2) ^{e1}	27 (1) ^{e1}
PCL	0.120 (0.04) ^{h1}	0.117 (0.011) ^{e1}	---	---

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

Diferentes números superíndices dentro de la misma fila indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

3.4.4 PROPIEDADES ÓPTICAS

En la Tabla 7 se muestran los valores de brillo correspondientes a un ángulo de incidencia de 85° y de transmitancia interna (Ti) a 650nm para cada formulación estudiada a tiempo inicial y final.

TABLA 7. Valores de brillo medidos a 85° y transmitancia interna (Ti) para cada una de las formulaciones estudiadas a tiempo inicial y final. Valores medios (desviación estándar).

Formulación	Brillo 85°		T _i (650 nm)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
S	40 (5) ^{c1}	37.2 (1.5) ^{bcde1}	85.1 (0.3) ^{a1}	84.2 (0.2) ^{a1}
Sac	39 (5) ^{c1}	32 (2) ^{bc2}	85.5 (0.6) ^{a1}	85.9 (0.8) ^{a1}
S90	37 (9) ^{bc1}	35 (6) ^{bcd1}	77.3 (0.6) ^{fg1}	79.8 (0.6) ^{cd2}
S90ac	52 (3) ^{d1}	43 (17) ^{ef1}	79.4 (0.3) ^{cde1}	81 (0.4) ^{bc2}
S80	29 (9) ^{c1}	31 (9) ^{b1}	82.4 (0.6) ^{b1}	82.4 (0.6) ^{b1}
S80ac	20 (13) ^{a1}	14 (2) ^{a1}	73.6 (0.6) ^{h1}	76 (0.7) ^{f1}
S70	34 (10) ^{bc1}	46 (4) ^{f2}	80.9 (0.14) ^{bcd1}	80.9 (0.4) ^{bc1}
S70ac	31(9) ^{bc1}	35 (10) ^{bcde1}	76.2 (0.7) ^{g1}	77.1 (0.6) ^{ef1}
S60	38 (8) ^{c1}	37 (4) ^{cdef1}	81.2 (1.3) ^{bc1}	81.6 (1.3) ^{bc1}
S60ac	50 (7) ^{d1}	41 (10) ^{def2}	78.8 (0.8) ^{def1}	79.4 (0.8) ^{cd1}
PCL	59 (16) ^{e1}	57 (9) ^{g1}	78 (2) ^{d1}	78 (2) ^{d1}

Diferentes letras superíndices dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

Diferentes números superíndices dentro de la misma fila indican diferencias significativas entre formulaciones ($p < 0.05$).

El brillo de las películas está ligado a la morfología de su superficie (Sánchez-González *et al.*, 2010) y, en general, cuanto más lisa sea la superficie, más brillante es el film. Se observa que los valores de brillo a 85° están comprendidos entre 20 y 59 unidades, éste último correspondiente a PCL. Por su parte, S90ac presenta un valor de brillo de 52 unidades, siendo el más alto del grupo con mezcla almidón. Al observar estos valores no se ve una tendencia clara, de lo que se puede deducir que aparte de la influencia que pueda tener la formulación sobre las propiedades superficiales, también existe una influencia propia del proceso de moldeo por compresión.

Los valores de transmitancia interna tienden a descender con la incorporación de policaprolactona, lo que se relaciona con una mayor heterogeneidad en el film y por tanto con mayor opacidad, en cambio, valores elevados de transmitancia interna se relacionan con una mayor homogeneidad del film y se corresponden con films más transparentes. La incorporación de ácido cítrico no muestra una tendencia clara en los resultados, pero su incorporación genera diferencias significativas respecto a las que no lo tienen; es posible observar que los valores de Ti aumentan

cuando se adiciona ácido cítrico para S y S90 siendo más marcado para la última formulación.

4. CONCLUSIONES

Los films con almidón de maíz y PCL muestran una estructura heterogénea por la falta de miscibilidad de los polímeros cuya compatibilidad parece aumentar ligeramente con la adición de ácido cítrico. Este compuesto reacciona con los grupos hidroxilo del almidón a través de su esterificación, provocando también una hidrólisis parcial de las cadenas que contribuye al incremento de la solubilidad en agua de los films y a una disminución de la temperatura de transición vítrea. La PCL parece tener una pequeña miscibilidad en la fase almidón, sobre todo en presencia de ácido cítrico, lo que afecta de manera notable a las propiedades de los films con baja proporción de PCL, donde la fase continua de almidón se modifica por su presencia. En concreto, los films con 90 de proporción de almidón y ácido cítrico aumentan en un 100% su extensibilidad respecto a los del almidón puro. La permeabilidad al vapor de agua mejora sensiblemente con la adición de PCL, aunque aumenta la permeabilidad al oxígeno.

5. REFERENCIAS

- Annable, P., Fitton, M.G., Harris, B., Philips, G.O., & Williams, P.A. 1994. Phase behavior and rheology of mixed polymer systems containing starch. *Food Hydrocolloids*, 8 (4), 351-359.
- Avella, M.; Errico, M.E.; Laurienzo, P.; Martuscelli, E.; Raimo, M.; Rimedio, R. 2000. Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites. *Polymer*, 41, 3875–3881.
- Averous, L.; Boquillon, N. 2004. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behavior. *Carbohydrate Polymers*, 63 (1), 61-71.
- Averous, L.; Moro, L.; Dole, P.; Fringant, C. 2000. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer*, 41 4157-4167.
- Bastioli, C. 2001. Global status of the production of biobased packaging materials. *Starch/Stärke*, 53: 351-355.
- Bergo, P.; Sobral, P.J.A.; Prisco, J.M. 2010. Effect of glycerol on physical properties of cassava starch films. *Journal of Food Processing and Preservation*, 34 (2), 401–410.
- Borredon, E.; Bikiaris, D.; Prinós, J.; Panayiotou, C. 1997. Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE. *J. Appl. Polym. Sci.* 65, 705–721.
- Calil, M.R.; Gaboardi, F.; Bardi, M.G.A.; Rezende, M.L.; Rosa, D.S. 2007. Enzymatic degradation of poly (ε-caprolactone) and cellulose acetate blends by lipase and α-amylase. *Polymer Testing*, 26, 257–261.
- Contreras, J.; Ortega-Toro, R.; Talens, P.; Chiralt, A. 2013. Mejoras de las propiedades de films biodegradables a partir de almidón por mezcla con policaprolactona (PCL). Tesina Final de Máster. Universidad Politécnica de Valencia.
- Dole, P.; Joly, C.; Espuche, E.; Alric, I.; Gontard, N. 2004. Gas transport properties of starch based films. *Carbohydrate Polymers*, 58, 335–343.
- Flieger, M.; Kantorová, M.; Prell, A.; Rezanka, T.; Votruba, J. 2003. *Folia Microbiol.* 48(1), 27-44.
- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A.A. 2010. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11 (4), 697-702.

- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A.A. 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, 229–235.
- Jiungao, Y., Ning, W. y Xiaofei, M. 2005. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch/Starke*, 57, 494-504.
- Lesmes, U., Cohen, S. H., Shener, Y., Shimoni, E. 2009. Effects of long chain fatty acid unsaturation on the structure and controlled release properties of amylose complexes. *Food Hydrocolloids*, 23, 667–675.
- Liu, Z. 2005. Edible films and coatings from starch. In J. H. Han (Ed.), *Innovations in food packaging* (pp. 318–332). London: Elsevier Academic Press.
- Lourdin, D.; Della Valle, G.; Colonna, P. 1995. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, 27 (4), 261-270.
- Ma, X., Chang, P.R., Yu, J., & Stumborg, M. 2009. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 75 (1), 1-8.
- Mali, S.; Grossmann, M.V.E.; García, M.A.; Martino, M.N.; Zaritzky, N.E. 2005a. Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Food Hydrocolloids*, 19(1), 157–164.
- Mark, J., E. 1999. *Polymer Data Handbook*. 2^{da} edición, Oxford University Press, Inc. New York.
- Mathew, S., & Abraham, T.E. 2008. Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films. *Food Hydrocolloids*, 22 (5), 826-835.
- Matzinos, P.; Tserki, V.; Gianikouris, C.; Pavlidou, E.; Panayiotou, C. 2002. Processing and characterization of LDPE/starch/PCL blends. *Eur. Polym. J.*, 38, 1713.
- Reddy, N., & Yang, Y. 2010. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*, 3 (1), 702-711.
- Rindlava, A.; Hulleman, S.H.D.; Gatenholma, P. 1997. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, 34 (1–2), 25–30.
- Rosa, D.S.; Lopes, D.R.; Calil, M.R. 2005. Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly(3-caprolactone) with starches. *Polymer Testing*, 24, 756–761.
- Sánchez-González, L.; Cháfer, M.; Chiralt, A.; González-Martínez, C. 2010. Physical properties of edible chitosan films containing bergamot essential oil and their inhibitory action on *Penicillium italicum*. *Carbohydrate Polymers* 82; 277-283.
- Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., Zhang, L., & Tian, W. 2008. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers*, 74 (4), 763-770.
- Shi, R.; Zhang, Z.Z.; Liu, Q.Y.; Han, Y.M.; Zhang, L.Q.; Chen, D.F. 2007. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, 69, 748–755.
- Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; Dalla Rosa, M. 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19:634-643.
- Sreedhar, B., Sairam, M., Chattopadhyay, D.K., Syamala Rathnam, P.A., Mohan Rao, D.V. 2005. Thermal, mechanical, and surface characterization of starch/poly (vinyl alcohol) blends and borax-crosslinked films. *J. Appl. Polym. Sci.* 96, 1313–1322.
- Suyatma, E.; Tighzert, L.; Copinet, A. 2005. Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Chitosan Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (10), 3950–3957.
- Yu, J., Wang, N., & Ma, X. 2005. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch/Stärke*, 57 (10), 494-504.