

Caracterización térmica y microestructural de películas de almidón de papa y fibra de caña de azúcar, obtenidas por el proceso de extrusión-calandrado.

T.Galicia-García¹, F.Martínez-Bustos¹, O.Jiménez², Ibarra-Gómez R³., Gaytán-Martínez M¹.,
Mendoza-Duarte M³.

1. CINVESTAV-Unidad Querétaro. Libramiento Norponiente 2000. Fracc. Real Juriquilla. Qro, CP.76001

2. CIATEQ. Av Retablo 150, Col. FOVISSSTE, Santiago de Querétaro, Qro CP. 76150

3. CIMAV. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua México.

email: tg Galicia@gro.cinvestav.mx, fmartinez@gro.cinvestav.mx, omar.jimenez@ciateq.mx, eaguilar@uas.uasnet.mx

1. Resumen

Fibra de caña de azúcar, almidón de papa y plastificante, fueron procesados en una línea de co-extrusión Dr Collin (E16 T) y equipo de calandra (Teachline Modelo CR72T). Las condiciones de temperatura (60-95 °C), contenido de fibra (0-5%) y humedad de la muestra (18.25-20.25%) se establecieron en ensayos experimentales previos [1]. Las películas obtenidas se caracterizaron en sus propiedades térmicas (calorimetría diferencial de barrido CDB, análisis dinámico mecánico DMA) y microestructurales (viscosidad de retrogradación Vrt, espectroscopia infrarrojo IR y microscopia electrónica de barrido MEB). Se concluyó que: a bajos valores de Vrt, el reordenamiento estructural del almidón se ve disminuido, indicando flexibilidad en la película obtenida. Los tratamientos con fibra presentaron valores de módulo de almacenamiento (G') mas alto, indicando que la fibra favorece la flexibilidad y el alargamiento de las películas obtenidas. A través de MEB se observó que la fibra se encuentra inmersa dentro del espesor de la película, así como una nula presencia de esta en la superficie.

2. Introducción

Ante la creciente acumulación de desechos sólidos que no son degradados en condiciones ambientales, se tiene como resultado la generación de enormes problemas sociales, económicos, ambientales y de salud pública a nivel mundial. Mediante el desarrollo de materiales a base de polímeros de origen natural, renovables y degradables se generan materiales promisorios para la producción de materiales biodegradables como es el caso de los obtenidos a base de almidón. El tubérculo de papa por su naturaleza, alta disponibilidad y bajo costo en el mercado, representa una fuente de almidón para ser procesada en el equipo de extrusión que bajo la acción de corte, altas temperaturas y formateo del dado es obtenida la película de almidón termoplástica [2,3].

3. Condiciones experimentales

3.1. Materias primas y acondicionamiento de la muestra.

Se utilizó almidón de papa nativo grado alimenticio (Almex, México D.F), bagazo de caña de azúcar (Zafra 2005, Veracruz, México) como fuente de fibra y glicerol como plastificante

(Sigma-Aldrich, Alemania), los tratamientos obtenidos fueron peletizados en equipo de extrusión compacto (CINVESTAV-Querétaro) a humedades (18.25-20.25%) y concentraciones de fibra (0-5%) establecidas en trabajos preliminares previos.

3.2 Procesamiento y caracterización de la muestra

Posteriormente el peletizado se procesó en una línea de co-extrusión (Dr Collin ET16) a temperaturas de 60 a 95°C, con boquilla de 300 μm de espesor y calandra en forma de L invertida con rodillo de tensión para dar acabado superficial y homogeneidad al material, el procesamiento fue realizado en el laboratorio de extrusión en el Centro Catalán del Plástico, España. Las películas obtenidas fueron caracterizadas en sus principales propiedades térmicas (calorimetría diferencial de barrido CDB [4,5], análisis dinámico mecánico DMA [6]) y microestructurales (viscosidad de retrogradación Vrt [7,8], espectroscopia infrarrojo IR [9] y microscopia electrónica de barrido MEB [10,5], estos análisis fueron realizados en los laboratorios de propiedades fisicoquímicas, polímeros (Cinvestav-Querétaro) y reología (CIMAV-Chihuahua) .

3.3 Análisis de datos

Para la respuesta Vrt, la influencia de las variables fue analizada a través del grafico de superficie de respuesta y la significancia del modelo se justificó mediante el análisis de varianza (prueba F) [11]. El resto de los resultados se analizaron a través de la adquisición de datos y gráficos posteriores a través de software Origin v.6.0.

4. Resultados y discusión

4.1. Propiedades térmicas

En los termogramas obtenidos para CDB (figura 1a) a un rango de temperaturas de 20 a 220 °C, se observó una inflexión a temperatura de 120 °C, presentándose en mayor proporción en muestras que no contenían fibra, esto puede ser debido a la naturaleza hidrofílica de la fibra que disminuye la tasa de evaporación [14], a 160°C se presenta un segundo comportamiento que puede relacionarse con el inicio de la descomposición del plastificante [15,16], al cuantificar las variaciones de las capacidades caloríficas (ΔC_p) se presentan bajos valores en un rango de temperatura (47-63 °C) los cuales pueden estar relacionados a una movilidad estructural debido a la rotación de grupos laterales en torno a sus ligaciones primarias (transición vítrea, T_g) [17,18]. Para el análisis DMA (Figura 1b), se presentó un decremento en los valores del módulo de

ganancia (E'), debido principalmente a la movilidad estructural (reblandecimiento del material)[19], observándose con menor intensidad en tratamientos con fibra; para el módulo de pérdida (E'') los tratamientos sin fibra presentaron mayores valores (6×10^7 MPa) debido a la naturaleza del gránulo en donde se favoreció la interacción almidón-plastificante-almidón [20], incrementando la proporción elástica ($\tan \delta$). Al incrementarse la temperatura (90-150°C), decrece la movilidad estructural, presentándose una película con menor flexibilidad (mayor E'' en relación a E')[15], al incrementarse la temperatura (160-190°C) se observa una caída en los valores de E' (baja movilidad estructural), posiblemente debido al aumento de la interacción entre las cadenas, finalmente se observó que a temperaturas por arriba de los 250°C inicia la degradación de las cadenas poliméricas de almidón [16].

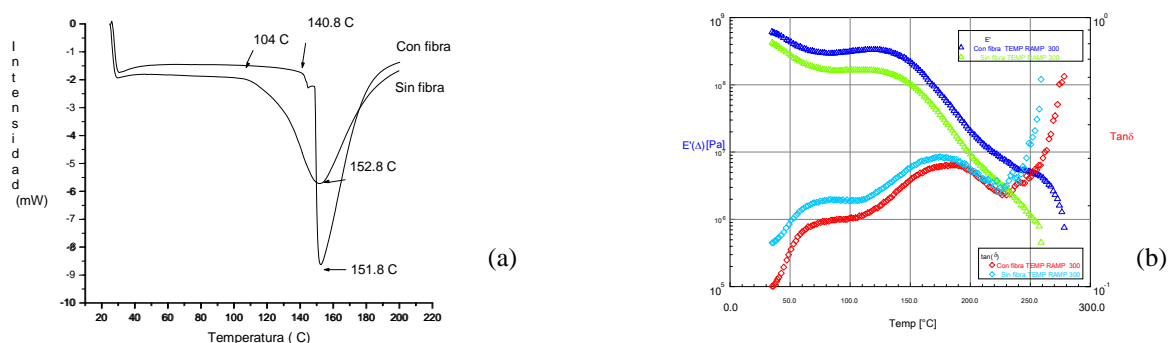


Figura 1. Termogramas representativos de tratamientos con y sin fibra. (a) Calorimetría diferencial de barrido DSC y (b) Análisis mecánico dinámico DMA

4.1. Propiedades microestructurales.

Los valores obtenidos en V_{rt} variaron de 103 a 411 cP, en base al análisis de regresión la interacción humedad – fibra ($p \leq 0.1$) presentó un mayor efecto. Los valores máximos en V_{rt} se presentaron a altas humedades (20.5%) (Figura 2a), este comportamiento pudo deberse a la morfología del almidón en donde se presenta un mayor inchamiento que al interaccionar con el plastificante permite que se incremente la distancia entre las cadenas de almidón y disminuya su reorganización estructural favoreciendo su movilidad, proporcionando flexibilidad en las películas obtenidas[12,13]. Para el análisis IR (Figura 2b), se presentaron los grupos funcionales una absorción de 550-1000 cm^{-1} correspondiente a los modos de vibración de los enlaces C-C, C-O, un doblete en el rango de 1400 a 1600 cm^{-1} que corresponden a enlaces C=C [21], 1600 a 2500 cm^{-1} vibraciones de enlaces C-H [22] y de 2750 a 3250 cm^{-1} se presentan bandas de absorción de OH y C=O [23].

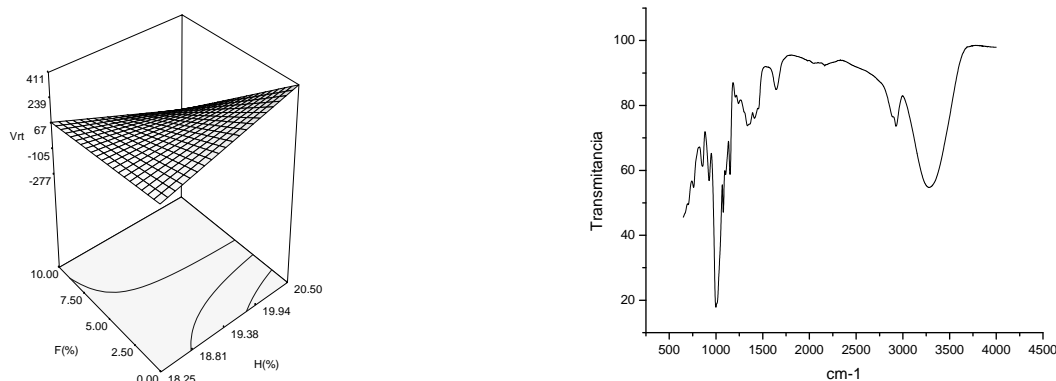


Figura 2. Gráficos representativos de análisis: (a) Superficie de respuesta en viscosidad de retrogradación V_{rt} , y (b) espectroscopia infrarrojo IR

Para análisis MEB (Figura 3), se observó en vista superficial (350X) que el almidón se presenta completamente plastificado y en vista transversal (150X) se observa en tratamientos con fibra, que se encuentran embebidas en aproximadamente un 60 % al espesor total de la película (300 μm), así como una posible interacción de la fibra con la matriz de almidón al presentarse marcas en su contraparte [24].

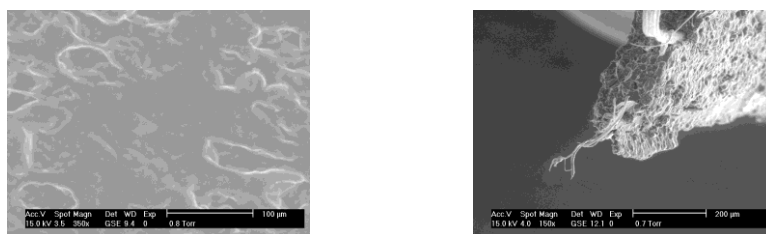


Figura 3. Microfotografías representativas de películas de papa, obtenidas por el proceso de extrusión-calandrado. (a) Vista superficial (350X), (b) vista transversal (150X)

5. Conclusiones

Mediante el proceso de extrusión-calandrado es posible la obtención de películas a base de almidón de papa con espesores cercanos a los 300 μm . A un rango de temperaturas de 40 a 80 $^{\circ}\text{C}$ observados en termogramas se presentaron cambios en la capacidad calorífica relacionados con una transición de segundo orden. Bajos valores de viscosidad de retrogradación pueden indicar que el reordenamiento estructural del almidón se ve disminuido, lo que se traduce en una película flexible. Los tratamientos con fibra presentaron valores de módulo de almacenamiento (G') mas alto, indicando que la fibra favorece la flexibilidad y el alargamiento de las películas obtenidas.

Mediante microscopia electrónica de barrido se observó que la fibra se encuentra inmersa dentro del espesor de la película, así como una nula presencia de esta en la superficie.

6. Referencias

- Galicia-García T., Martínez-Bustos F., Jiménez-Arévalo O., and Aguilar-Palazuelos E. 2007. Mechanical Properties of Extruded Biodegradable films of native starch from sugar cane fibre. Food Engineering Research Developments. Chapter 9. ISBN:978-1-60021-906-1
- Morton-Jones. 1997. Procesamiento de plásticos. Ed LIMUSA-Noriega Editores. México D.F. Pag 13-25.
- Navas Noemí. 2008. La patata echa al petróleo de las bolsas de plástico. Prisa.com SA. Ribera del sena, ed APOT. Madrid, España.
- Ordorica-Falomir CA. 1988. Obtención de los aislados proteínicos por micelización y precipitación isoelectrica a partir de pastas de cártamo. Tesis de Doctorado. Doctorado en ciencias en Biotecnología en plantas, CINVESTAV-Irapuato, México.
- Zazueta-Morales JJ. 2003. Extrusión de maíz (*Zea mays* L.) azul: efecto del hidróxido de calcio sobre las propiedades fisicoquímicas y funcionales. Tesis de doctorado. Programa de postgrado en alimentos del centro de la republica. Facultad de Química. Universidad Autónoma de Querétaro. UAQ. Santiago de Qro. Querétaro. México.
- Armelin, E. 2002. Síntesis y caracterización de nuevas poliesteramidas: estudio de sus propiedades. Universidad Politecnica de Cataluña. Barcelona, España.
- Martínez-Flores, HE. 1997. Estudios bioquímicos y nutricionales en tortilla de maíz elaboradas por un proceso de extrusión. Tesis Doctoral. Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN). Departamento de biotecnología y Bioingeniería. México, DF. México.
- Zazueta-Morales JJ, Martínez-Bustos F, Jacobo-Valenzuela N, Ordorica-Falomir. C y Paredes-López O. 2001. Effect of the addition of calcium hydroxide on characteristics of extruded products from blue maize (*Zea mays* L.) using response surface methodology. J. Sci. Food. Agric.81:1379-1386.
- Wilson, R.H. y Tapp H.S. 1999. Mid-infrared spectroscopy for food analysis: recent new applications and relevant developments in sample presentation methods. TRAC-Trend. Anal. Chem. 18(2): 85-93.
- Cárabez-Trejo, A., Paredes-López, O., and Reyes-Moreno, C. 1989. Microstructure of cotyledon cell from hard-to-cook common beans; Starch/Stärke 41(9): 335-339.
- Stat-Ease. 2003. Design-expert version 6.0.5. Stat-Ease, Inc. East 2021 Hennepin Ave., Suite 1991. Minneapolis, MN 55413.
- Verrier, P. 2005. Plastifiants. *Technique de l'Ingenieurs*, A 3 231 p.11.
- Guilbert S, and Gontard N. 1995. Technology and applications of edible protective films, in VII Biotechnology and Food Research, New shelf-life technologies and safety assessments, Helsinki, pp. 49-60.
- Randal L.S., George, F.F., and Doane W.M. 1993. Development of starch based plastics a reexamination of selected polymer systems in historical perspective. Starch/stärke 45(8):276-280.
- Wu Q, Sakabe H y Isobe S. 2003. Processing and Properties of Low Cost Corn Gluten Meal/Word Fiber Composite. Ind. Eng. Chem. Res. 42:6765-6773.
- Álvarez V, Vázquez A y Bernal C. 2005. Fracture Behavior of Sisal Fiber-Reinforced Starch-Based Composites. Polym. Composite. 26(3):316-323.
- Herrington, T.M., Branfield, A.C. 1984. Physicochemical studies on sugar glasses II. Glass transition temperature. Journal of Food Technology. 19:427-435.
- Slade, L and Levine H. Glass transition and water food structure interactions. 1995. Adv. Food. Nutr. Res. V38, p. 103-234.
- Avérous L. Biodegradable multiphase system based on plasticized starch. J. Nacomol Sci; 44(3): 231-74. 2004.
- Yu J, Chen S, Gao J, Zheng H, Zhang J, and Lin T. 1998. A study on properties of starch/glycerine blend. Starch/Stärke; 50(6):246-250.
- Mousia, Z., Farhat, I.A., Pearson, M., Chesters, M.A., and Mitchell, J.R. 2001. FTIR microspectroscopy study of composition fluctuations in extruded amylopectin-gelatin blends. Biopolymers (Biospectroscopy). 62:208-218.

22. Dyer, J.R. 1968. Application of absorption spectroscopy of organic compounds. Englewood Cliffe, N.J: Prentice-Hall Inc.
23. Fábio DS. Larotonda K, Matsui N, Soldi V, and João Laurindo. 2004. Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. Brazilian Archives of Biology and Technology an International Journal, 47: 477-484.
24. Trindade, G.W., Hoareau, W., Megiatto D.J., Razera, I.A.T., Castellan, A., and Frollini, E. 2005. Thermoset Phenolic Matrices reinforces with Unmodified and Surface-Grafted Furfuryl Alcohol Sugar Cane Bagasse and Curaua Fibers: Properties of Fibers and Composites. Biomacromolecules, 6, 2485-2496.