

# Influencia de nanopartículas de montmorillonita en la permeabilidad al vapor de agua de biopolímeros a partir de almidón de ipomoae batatas L.

## Influence of montmorillonite nanoparticles on the water vapor permeability of biopolymers from ipomoae batatas L. starch.

Presentación: 22/10/2023

### Marina V. Gutiérrez

Grupo de Biotecnología y Nanotecnología Aplicada, Facultad Regional Delta Universidad Tecnológica Nacional, San Martín 1170, Campana, Buenos Aires, Argentina.  
mgutierrez@frd.utn.edu.ar

### Graciela Corbino

Laboratorio de Antioxidante, INTA Estación Experimental San Pedro, Ruta Nacional n°9 km 170, San Pedro, Buenos Aires, Argentina.  
corbino.graciela@inta.gob.ar

### Martin Medina Pérez

Grupo de Biotecnología y Nanotecnología Aplicada, Facultad Regional Delta Universidad Tecnológica Nacional, San Martín 1170, Campana, Buenos Aires, Argentina.  
mmedina@frd.utn.edu.ar

### Resumen

Los polímeros biobasados son de interés debido a su sencillez de fabricación, degradabilidad y bajo costo. En este trabajo se sintetizaron biopolímeros a partir de almidón de batata con la adición de nanorellenos derivados de arcillas en distintas proporciones como estrategia para mejorar sus propiedades fisicoquímicas. El agregado de montmorillonita nanoparticulada (MMT) generó una disminución de la permeabilidad al vapor de agua y del espesor de las películas, provocando cambios en el color. Las imágenes de micrografía mostraron modificaciones de la morfología de la superficie con contenido de MMT. Todos los espectros mostraron patrones de absorbancia IR similares

Palabras clave: almidón, biopolímeros, permeabilidad vapor al agua.

### Abstract

Biobased polymers are of interest due to their simplicity of manufacturing, degradability, and low cost. In this work, biopolymers were synthesized from sweet potato starch with the addition of nanofillers derived from clays in different proportions as a strategy to improve their physicochemical properties. The addition of nanoparticulate montmorillonite (MMT) generated a decrease in water vapor permeability and film thickness, causing changes in color. Micrograph images showed modifications of the surface morphology with MMT content. All spectra showed similar IR absorbance patterns.

Keywords: starch, biopolymers, water permeability.

## Introducción

El empleo de películas biobasadas es una gran oportunidad para reducir el consumo masivo de plásticos derivados del petróleo. Estos materiales son amigables con el medio ambiente, de un menor costo económico y biodegradables (López-García, 2015). Las películas sintetizadas a partir de almidones no presentan las propiedades mecánicas y de barrera que poseen los plásticos. El agregado de nanorrellenos puede mejorar las propiedades del almidón obteniéndose un material con mayor resistencia mecánica y acorde a los requerimientos de la industria (Cyras, 2008). Por lo tanto, los objetivos de este trabajo fueron sintetizar películas biopoliméricas a partir de almidón de batata y nanoarcillas y determinar cómo estas afectan la permeabilidad al vapor de agua, la matriz polimérica, el aspecto óptico y el espesor. Se utilizó como materia prima el descarte de la producción agraria de la región, con el propósito de disminuir los desechos orgánicos que no tienen disposición final adecuada, tomando el concepto de economía circular.

## Desarrollo

### *Preparación de películas biopoliméricas con agregado de nanoarcillas*

Se sintetizaron películas biopoliméricas de almidón de batata por el método casting (Shen, 2010), con la adición de distintos porcentajes de nanopartículas de montmorillonita (MMT), la cual provee al material mejoras en sus propiedades (Graciela B. Corbino, 2020). La síntesis consistió en la dispersión del precursor (almidón 3% p/p) y su calentamiento durante 20 minutos a 80°C. Luego se adicionó 3% (p/p) de glicerol como plastificante y se agitó durante 5 minutos a 80°C. Se probaron distintas concentraciones de montmorillonita (MMT), 0 (A0); 0,05 (A1); 0,1 (A2); 1,0 (A3) y 1,5% (A4) p/p en base de almidón, obteniéndose 5 tipos muestras. La solución filmogénica se sonicó durante 30 minutos y se calentó en baño maría a 100°C durante 30 minutos. Las muestras se vertieron en placas de vidrio y se colocaron en horno de secado a 40°C durante 48h. Las películas producidas con diferentes proporciones de MMT se prepararon por triplicado y se almacenaron en desecador para mantener su contenido de humedad estable.

### *Ensayo permeabilidad vapor de agua*

El ensayo de permeabilidad al vapor de agua se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM E96 y el trabajo (SLAVUTSKY, 2012) con algunas modificaciones. El método empleado es el de desecante, donde la película de prueba se selló en una placa que contiene en su interior como desecante cloruro de calcio anhídrido, el conjunto se colocó en una atmosfera controlada. Se realizaron pesadas periódicas determinando un tiempo de muestreo de 15 minutos, el aumento de peso en el conjunto determina la masa de vapor transferida al desecante a través de la película evaluada. Este procedimiento se realizó por triplicado para cada muestra con distinta proporción de MMT y se tomaron 10 mediciones de muestreo cada 15 minutos, lo cual asegura la confiabilidad de los resultados.

La transmisión de vapor de agua (WVT) se calculó con la siguiente ecuación:

$$WVT = \frac{(G/t)}{A} \quad (\text{g/h.m}^2)$$

Donde G es la ganancia de peso de la película (g), t es el tiempo (h) en que ocurre G, G/t es la pendiente de la línea recta (g/h), A es el área de prueba (m<sup>2</sup>).

La permeabilidad de vapor de agua WVP (g/Pa.s.m) de la película fue calculada usando la ecuación:

$$WVP = \frac{WVT \times d}{S \times (R_1 - R_2)}$$

Siendo  $S$  la presión de saturación de vapor a la temperatura de testeo (Pa),  $R_1$  es la humedad relativa de la fuente expresada como una fracción y  $R_2$  es la humedad relativa del sumidero de vapor expresado como fracción,  $d$  es el espesor de la película (m).

#### FTIR

Se utilizó espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier- Reflexión Total Atenuada (FTIR-ATR) para estudiar la interacción entre la película matriz y la MMT. El espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700 está equipado con un detector DTGS, provisto de Smart Orbit, accesorio de ATR (Attenuated Total Reflectance), de única reflexión interna con cristal de diamante y ángulo de incidencia de 45 grados, en el rango espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Espesor

El espesor de las muestras producidas se midió con un micrómetro, realizando el promedio de 10 mediciones en diferentes zonas para cada especie.

#### Caracterización óptica

El color superficial del bioplástico se determinó usando un colorímetro Minolta (CR400 Osaka, Japón), registrándose las coordenadas  $L^*$   $a^*$   $b^*$  de la escala CIE y registrándose los parámetros luminosidad (L), chroma ( $C^*$ ) y tono o hue (h). Se obtuvieron imágenes de microscopía óptica empleando un microscopio Olympus BX51 donde se observa el cambio de la morfología de la superficie con contenido de MMT.

## Resultados

Se produjeron películas biopoliméricas homogéneas basadas en almidón de batata y distintos porcentajes de MMT, las cuales fueron analizadas por triplicado. En la tabla 1 se presentan los resultados de espesor, colorimetría y permeabilidad de vapor de agua para cada espécimen. La muestra sin contenido de MMT tiene una permeabilidad de vapor de agua de  $2,93 \times 10^{-9}$  g/Pa.s.m, mientras que en la película con mayor contenido de MMT (1,5%) es de  $5,89 \times 10^{-10}$  g/Pa.s.m. Esto demuestra que el aumento de porcentaje de MMT posibilita obtener biopelículas con menor permeabilidad de vapor de agua (figura 1), mejorando las propiedades mecánicas del material biopolimérico. Además, el agregado de MMT provoca cambios en el color de las películas. L y h disminuyen al aumentar la concentración de MMT, mientras que  $C^*$  aumenta. La figura 2 indica una disminución del espesor para los films con mayor contenido de MMT (0% de MMT con un espesor de 0,46 mm, 1,5% de MMT con un espesor de 0,34 mm), esto se atribuye a que las películas con contenido de MMT retienen menos cantidad de agua en su matriz polimérica.

Muestras	MMT(%)	Espesor (mm)	Colorimetría (CIELAB)			WVP (g/Pa.s.m)
			L	$C^*$	H°	
A0	0	0,46	55,15	69,28	40,08	$2,93 \times 10^{-9}$
A1	0,05	0,40	75,18	19,80	91,62	$1,76 \times 10^{-9}$
A2	0,1	0,37	68,13	22,95	89,54	$1,49 \times 10^{-9}$
A3	1	0,35	62,56	27,65	85,4	$4,67 \times 10^{-10}$
A4	1,5	0,34	42,76	43,25	32,77	$5,89 \times 10^{-10}$

Tabla 1. Variación del espesor, de los parámetros de color y de la permeabilidad al vapor de agua con las diferentes concentraciones de MMT.

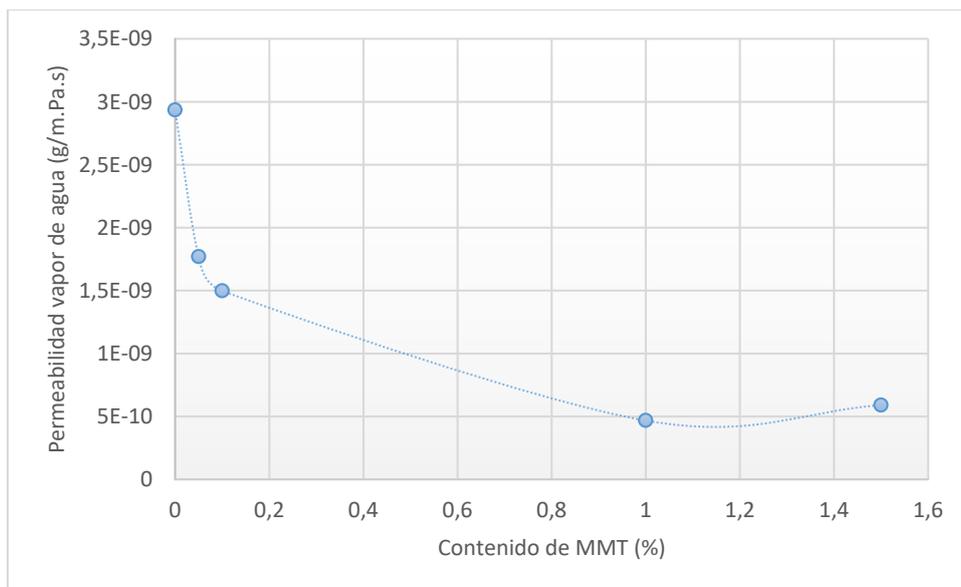


Figura 1. Permeabilidad de vapor de agua (g/m.Pa.s) con respecto al contenido de MMT en %.

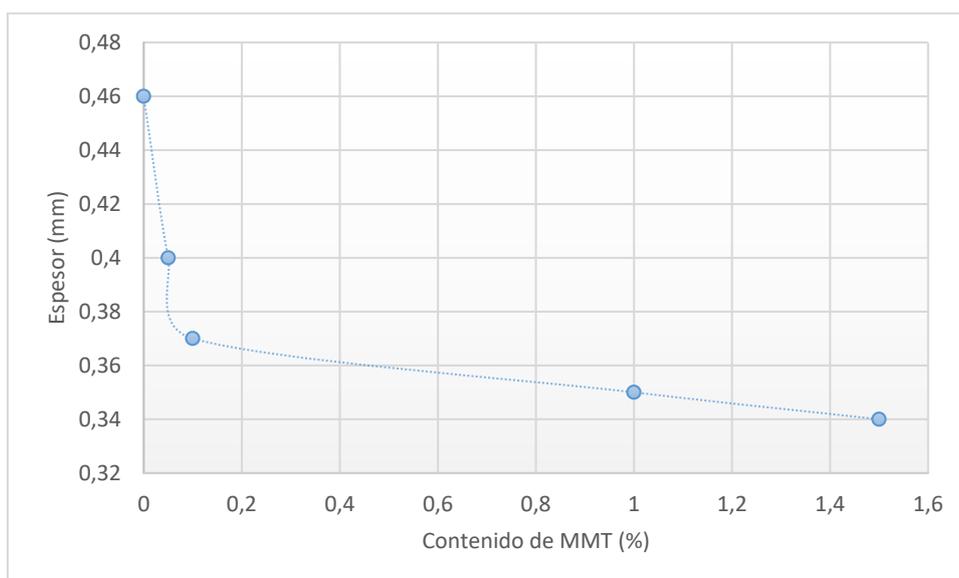


Figura 2. Espesor de la película biopolimérica (mm) con respecto al contenido de MMT (%).

En la Figura 3 se presenta la fotografía de una película biopolimérica de almidón de batata sin contenido de MMT donde se observa una superficie uniforme y homogénea. Se obtuvieron imágenes de microscopía óptica (figura 4) donde diferencia el cambio de morfología de la superficie de cada muestra sin contenido de MMT (A0) y con 1,5% de MMT (A4), en la cual se puede identificar de manera dispersa agregados de nanoláminas de arcillas.



Figura 3. Imágenes de biopolímero sintetizado por método casting.

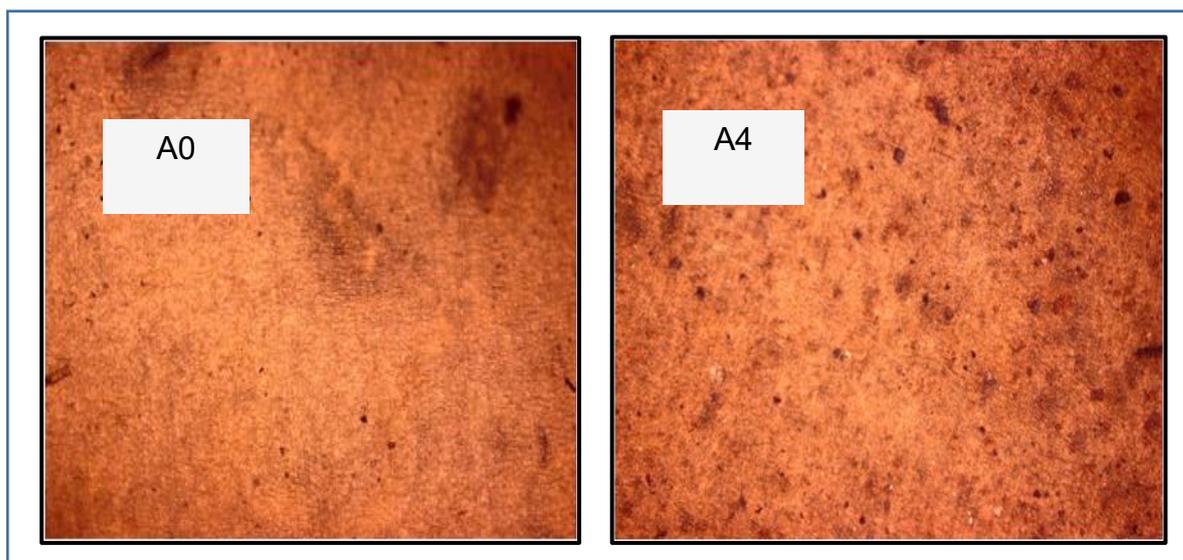


Figura 4. Imágenes de microscopía óptica de biopolímeros A0 (0% MMT) y A4 (1,5% MMT).

La espectroscopia FTIR se basa en la identificación de las propiedades físicas de los sistemas poliméricos mediante el análisis de las cadenas de unión (morfología) y la definición de parámetros como la cristalinidad y la segregación de fases entre la matriz polimérica y las nanopartículas, de esta manera se pueden identificar posibles interacciones entre los grupos funcionales del almidón con las nanopartículas de MMT, esto es reflejado en cambios en los picos característicos del espectro (Issa., 2018).

Los espectros de FTIR-ATR de cada espécimen de biopelículas de almidón de batata con incorporación de distintos porcentajes de MMT se muestran en la figura 5. Todos los espectros mostraron patrones de absorbancia IR similares, estos resultados estarían indicando no haber cambio estructural para las distintas películas ni interacción entre los compuestos nanoparticulados de MMT con los grupos funcionales de la película de almidón.

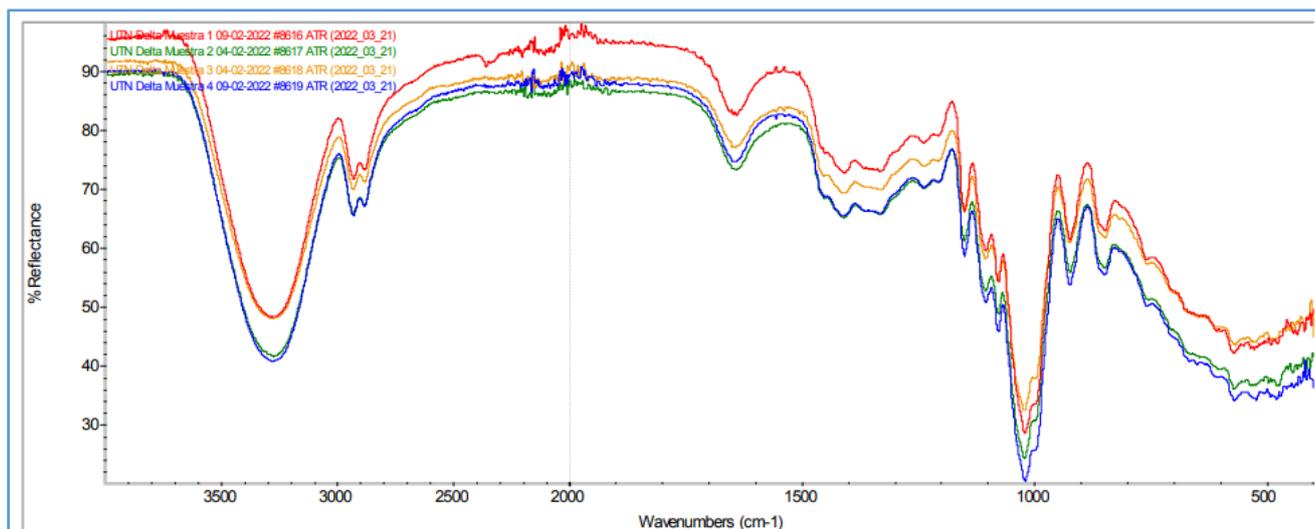


Figura 5. Espectros infrarrojos de las diferentes muestras obtenidos por ATM (Attenuated Total Reflectance)

## Conclusiones

Las películas biopoliméricas fueron preparadas a partir de almidón de batata, glicerol, agua y distintos porcentajes de MMT, logrando un material uniforme y homogéneo. Se pudo observar que el agregado de MMT en la matriz biopolimérica generó cambios en los parámetros de color y en el espesor de la película. Además, se comprobó que el aumento de la concentración de MMT en la composición del material contribuye a generar una mayor barrera al vapor de agua. Es relevante estudiar la permeabilidad al vapor de agua dado que una de las aplicaciones más prometedoras de las películas biobasadas es como envoltorio de alimentos para su conservación, por lo cual este parámetro debe conocerse y ser lo más pequeño posible.

## Agradecimientos

PID UTN código MSPPADE0008227 "Nanotecnología aplicada a envases biodegradables". 2020-2022  
"Proyecto Disciplinario 0153. INTA. Desarrollo de Tecnologías Innovativas para la Transformación y la Preservación de Alimentos. 2020- 2023.

## Referencias

- Cyras, V. P. (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 55-63.
- Graciela B. Corbino, M. G. (2020). Películas nanoestructuradas a partir de polímeros de batata (*Ipomoea batatas* L) Desarrollo de películas biodegradables para uso en alimentos, con posible aplicación en otras áreas de la agricultura. *Memoria dinámica de estrategias de la EEA San Pedro. Año 2020. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria*, 76-77.
- Issa, A. T. (2018). Sweet Potato Starch-Based Nanocomposites: Development, Characterization, and Biodegradability. *Starch Journal* – Wiley. , 1700273.
- López-García, F. y.-M. (2015). Películas biopoliméricas: aplicaciones para envases y otros productos. En *Tendencias de innovación en la ingeniería de alimentos. Omnia Publisher SL*. Barcelona, España, 9-36.
- Shen, X. L. (2010). Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with potassium sorbate or chitosan. *Food Hydrocolloids* - Elsevier, 285–290.
- SLAVUTSKY, A. M. (2012). Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. *Brazilian Journal of food technology*, 208-218.