

Tesis de ingeniería en materiales

Julio 2022

**Desarrollo de materiales para extender la vida útil
de frutos climatéricos**

Esteban Logrande

Director de Tesis: Silvia Goyanes

Director Asistente de Tesis: Lucía Famá

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos,
IFIBA

Buenos Aires, Argentina

Resumen

El desarrollo de películas a partir de materiales biobasados para conservar frutas y verduras es uno de los desafíos aún no resueltos. En este trabajo se diseñaron y desarrollaron diferentes estrategias para tal fin. El objetivo fue obtener un nuevo material a partir de almidón de mandioca, y permanganato de potasio (KMnO_4) como capturador de etileno. Este se incluyó previamente en zeolitas y luego éstas en una matriz basada en almidón. Los diferentes compuestos fueron procesados mediante extrusión de modo de poder escalar el proceso. Se evaluaron diferentes contenidos de zeolitas así como tratamientos sobre las mismas para incorporar el KMnO_4 . Los pellets de los diferentes materiales compuestos desarrollados, fueron transformados en films mediante termocompresión. Para entender las propiedades de los diferentes compuestos se estudió la morfología de la superficie de fractura criogénica, la degradación térmica, la influencia de la zeolita y los tratamientos en la fracción cristalina así como si ocurren modificaciones en las interacciones químicas respecto del material matriz (almidón termoplástico). También y a fin de evaluar su capacidad de uso como film de embalaje, se determinó la influencia del contenido de zeolita así como del tratamiento realizado sobre esta en las propiedades mecánicas frente a sollicitación de tracción uniaxial, permeabilidad al vapor de agua, transparencia, rugosidad, solubilidad al agua y desintegración en condiciones de compostaje hogareño.

Finalmente se hizo un primer ensayo de los films para ver si se había logrado actuar sobre la maduración de la fruta y los resultados hasta el momento no fueron satisfactorios. Posiblemente hubo alguna interacción entre el KMnO_4 y algún componente del film que anuló, al menos parcialmente, su actividad. Sin embargo, los resultados en cuanto a las propiedades mecánicas y de transporte mostraron enormes mejoras respecto al material matriz, sin afectar significativamente la de integrabilidad.

Palabras clave: envase activo; biobasado; zeolita; almidón termoplástico; extrusión

Abstract

The development of films from biobased materials to preserve fruits and vegetables is one of the challenges not yet resolved. In this work, different strategies were designed and developed for this purpose. The objective was to obtain a new material from cassava starch, and potassium permanganate (KMnO_4) as ethylene scavenger. This was previously included in zeolites and then these in a matrix based on starch. The different compounds were processed by extrusion in order to scale the process. Different contents of zeolites as well as treatments on them to incorporate KMnO_4 were evaluated. The pellets of the different composite materials developed were transformed into films by thermocompression. To understand the properties of the different compounds, the morphology of the cryogenic fracture surface, the thermal degradation, the influence of the zeolite and the treatments in the crystalline fraction were studied, as well as whether modifications occur in the chemical interactions with respect to the matrix material (thermoplastic starch). Also, and in order to evaluate its ability to be used as a packaging film, the influence of the zeolite content, as well as the treatment carried out on it, on the mechanical properties against uniaxial tensile stress, water vapor permeability, transparency, roughness, water solubility and disintegration under home composting conditions.

Finally, a first test of the films was made to see if it had been possible to act on the ripening of the fruit and the results so far were not satisfactory. Possibly there was some interaction between KMnO_4 and some component of the film that annulled, at least partially, its activity. However, the results regarding the mechanical and transport properties showed enormous improvements with respect to the matrix material, without significantly affecting the integrability.

Keywords: active packaging, bio-based, zeolite, thermoplastic starch, extrusion

Índice general

1. Introducción	7
1.1. Polímeros biodegradables	7
1.2. Almidón nativo	7
1.2.1. Estructura química	7
1.2.2. Desventajas del almidón	8
1.3. Películas biodegradables de base almidón	8
1.3.1. Plastificantes	8
1.3.2. Agentes reticulantes	9
1.4. Procesamiento del almidón	10
1.4.1. Gelatinización	10
1.4.2. Proceso de extrusión	10
1.4.3. Retrogradación	11
1.5. Películas de materiales compuestos	11
1.5.1. Zeolita	12
1.6. Estrategias para extensión de frutas y hortalizas	12
1.7. Objetivos	13
1.7.1. Objetivo general	13
1.7.2. Objetivos específicos	13
2. Desarrollo experimental	15
2.1. Materiales	15
2.2. Preparación zeolita	15
2.2.1. Zeolita tratada con ácido cítrico	15
2.2.2. Activación zeolita	16
2.2.3. Impregnación zeolita con KMnO_4	16
2.3. Preparación materiales	16
2.3.1. Casting	16
2.3.2. Extrusión	18
2.3.2.1. Optimización de la composición química del material matriz	18
2.3.2.2. Protocolo de preparación del material a extrudir	18
2.4. Obtención de los films	19
2.4.1. Calandrado	19
2.4.2. Termocompresión	20
2.5. Caracterización de los films fabricados	21
2.5.1. Morfología	21
2.5.2. Propiedades mecánicas	21
2.5.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	22
2.5.4. Espectroscopia UV visible (UV)	22
2.5.5. Propiedades térmicas	22
2.5.6. Susceptibilidad al agua	22
2.5.7. Ángulo de contacto	23
2.5.8. Difracción por Rayos X (XRD)	23
2.5.9. Desintegración en compostaje a temperatura ambiente	23
2.5.10. Rugosidad media	23

3. Resultados y discusión	25
3.1. Análisis de la zeolita	25
3.1.1. Morfología de la zeolita y zeolitas modificadas	25
3.1.2. Análisis espectroscópico por FTIR	26
3.1.3. Estructura cristalina por XRD	27
3.2. Análisis de films obtenidos por extrusión seguido de termocompresión	28
3.2.1. Efecto del porcentaje de zeolita (5 %p/p y 10 % p/p)	28
3.2.1.1. Morfología de los films de almidón y de los materiales compuestos almidón/zeolita . .	28
3.2.1.2. Análisis espectroscópico (FTIR y UV-vis)	30
3.2.1.3. Propiedades mecánicas	32
3.2.1.4. Propiedades térmicas	32
3.2.1.5. Susceptibilidad al agua	34
3.2.1.6. Ángulo de contacto	35
3.2.1.7. Estructura cristalina por XRD	35
3.2.1.8. Desintegración en compostaje a temperatura ambiente	35
3.2.1.9. Rugosidad media	36
3.2.2. Efecto tratamientos con HCl y KMNO ₄ para un mismo porcentaje de zeolita (10 %)	36
3.2.2.1. Morfología de los films de almidón y de los materiales compuestos almidón/zeolita . .	36
3.2.2.2. Análisis espectroscópico (FTIR y UV-vis)	37
3.2.2.3. Propiedades mecánicas	39
3.2.2.4. Propiedades térmicas	40
3.2.2.5. Susceptibilidad al agua	41
3.2.2.6. Ángulo de contacto	42
3.2.2.7. Estructura cristalina por XRD	42
3.2.2.8. Desintegración en compostaje a temperatura ambiente	43
3.2.2.9. Rugosidad media	44
4. Conclusiones y trabajos a futuro	45
4.1. Conclusiones	45
4.2. Trabajos a futuro	46

Capítulo 1

Introducción

1.1 Polímeros biodegradables

Hoy en día, los polímeros y plásticos derivados del petróleo son los materiales más utilizados en la industria del packaging. Poseen varias ventajas entre las cuales están la versatilidad de sus propiedades, bajo costo y variedad de técnicas de procesamiento. Sin embargo, existen problemas importantes relacionados a su uso, como el hecho de que provienen de fuentes no renovables y que su degradación requiere cientos de años e implica la producción de altos niveles de CO₂. Esto, junto con su uso masivo, genera que sean una de las principales causas de contaminación ambiental. Por esta razón, está ampliamente aceptado que el uso de polímeros para aplicaciones de corta duración (packaging, catering, higiene, etc) no es adecuado. Una solución a esta problemática es el desarrollo de materiales biodegradables, que son aquellos que pueden descomponerse completamente por acción de microorganismos (como bacterias y hongos) en CO₂, agua y biomasa. El mundo avanza hacia el empleo de materiales biobasados y que sean biodegradables en varios ambientes. En ese marco el almidón es un excelente candidato.

El gran uso que se le da a los polímeros de origen petroquímico se debe a que aún hoy en día no se logra, empleando sólo materiales biobasados y biodegradables, igualar sus propiedades mecánicas y de barrera. Si bien existen en el mercado pellets de este tipo de materiales amigables con el medio ambiente, para fabricar bolsas, bandejas y vajilla descartable, la performance mínima y necesaria se logra sólo a altos costos. Además la mayoría de los materiales que se encuentran hoy en el mercado son compostables en compostaje industrial y no biodegradable en suelo, lo que los transforma en un problema desde el punto de vista de su disposición final. Este es el caso del conocido ácido poliláctico o PLA. A diferencia de este, el almidón se posiciona como un material biobasado, de bajo costo y biodegradable en todos los ambientes.

El desarrollo de materiales biobasados disminuirá la dependencia que tiene actualmente la industria del packaging sobre los polímeros convencionales, creando alternativas más sostenibles [1].

1.2 Almidón nativo

Los polímeros biobasados se obtienen de recursos renovables como la masa vegetal y animal. En particular, los polisacáridos han sido el foco de investigación en las últimas décadas como materiales base para el desarrollo de productos biodegradables [2]. Uno de los polisacáridos más investigados es el almidón, principalmente por su bajo costo y la posibilidad de obtenerlo a partir de varias fuentes renovables. Después de la celulosa, es el segundo polímero renovable más abundante en la naturaleza, se encuentra en los tejidos vegetales como gránulos semicristalinos insolubles. El uso de diferentes almidones en su forma natural o modificados por entrecruzamiento químico ha sido ampliamente investigado. Las películas desarrolladas a partir de almidón son isotrópicas, inodoras, insípidas, incoloras, impermeables al oxígeno, no tóxicas y biológicamente degradables [3]. En relación a esta última característica, no requiere condiciones especiales de compostaje y puede descomponerse completamente sin dejar residuos tóxicos en el orden de algunas semanas [4]. Dentro de la diversidad de fuentes de almidón que existen, el almidón de mandioca ha sido ampliamente utilizado para producir biofilms [4][5][6].

1.2.1 Estructura química

El almidón está compuesto mayoritariamente por una mezcla de dos biopolímeros, amilosa y amilopectina, con trazas de proteínas y lípidos. La proporción entre amilosa y amilopectina varía según el origen del almidón, aunque generalmente la amilosa constituye entre un 15 a 30 % del almidón total [7]. El almidón nativo presenta una estructura

granular, cuyo tamaño se encuentra entre 2 y 100 μm . La estructura del gránulo de almidón depende de la forma en que se asocian y distribuyen la amilosa y la amilopectina [8].

La amilosa es esencialmente una estructura lineal de unidades de glucosa con enlaces α -1,4 (Fig. 1.1). La gran cantidad de grupos hidroxilo en su estructura confiere propiedades hidrofílicas al polímero, resultando un material con alta afinidad por la humedad. Debido a su naturaleza lineal, movilidad y los grupos hidroxilo a lo largo de las cadenas poliméricas, las moléculas de amilosa tienden a orientarse paralelas entre sí y se acercan lo suficiente como para permitir la formación de uniones puente hidrógeno entre cadenas adyacentes [9].

La amilopectina es una estructura altamente ramificada de cadenas cortas α -1,4 unidas por enlaces α -1,6 que contienen 10–60 unidades de glucosa y cadenas laterales con 15–45 unidades de glucosa con un promedio del 5 % de enlaces α -(1–6) en puntos de ramificación (Fig. 1.1b). El peso molecular de la amilopectina es unas 1000 veces el peso molecular de la amilosa y oscila entre 1×10^7 y 5×10^8 g/mol [9]

El contenido de amilosa y la longitud de las ramas y la ubicación en la amilopectina son los principales factores determinantes de las propiedades funcionales del almidón, como la absorción de agua, gelatinización, pegajosidad, retrogradación y susceptibilidad al ataque enzimático [10]

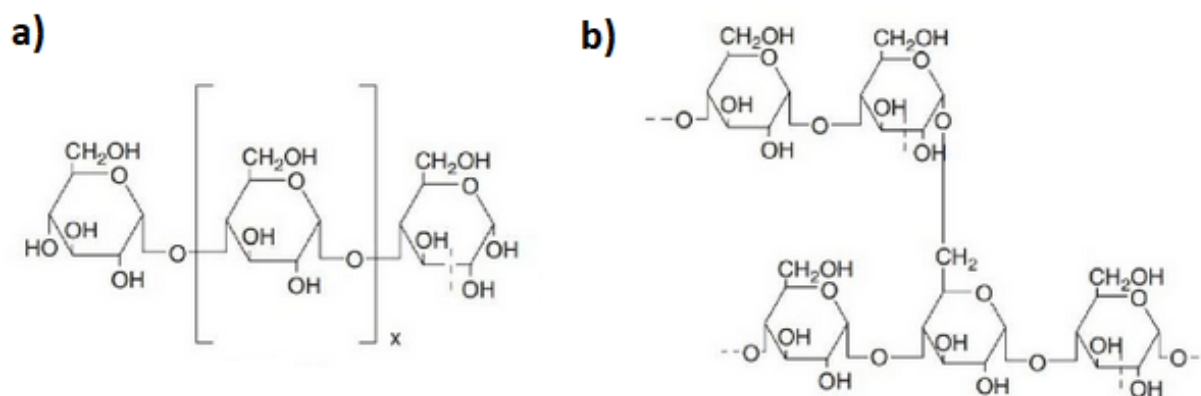


Figura 1.1: Estructura química de los componentes del almidón: amilosa (a) y amilopectina (b).

1.2.2 Desventajas del almidón

Desafortunadamente, existen fuertes limitaciones para el desarrollo de productos a base de almidón. Una de esas limitaciones es que los fuertes enlaces de hidrógeno mantienen juntas las cadenas de almidón causando que los granos no se solubilizan en agua fría [9].

Otra limitación es que al tener un carácter hidrofílico, puede absorber agua dependiendo de la humedad atmosférica relativa [11]. Esto hace que los materiales a base de almidón sean muy sensibles a la humedad, un factor difícil de controlar.

Por último, debido a que las interacciones internas y la morfología del almidón pueden ser modificadas por las moléculas de agua, los materiales a base de almidón presentan un comportamiento mecánico deficiente y una alta permeabilidad al vapor de agua respecto de los materiales de plástico de origen petroquímico.

1.3 Películas biodegradables de base almidón

Las películas biodegradables pueden definirse como una o varias láminas que pueden ser degradadas mediante actividad biológica y además pueden actuar como barrera selectiva a gases y vapor de agua. Pueden emplearse en contacto directo con un alimento como un envase primario, o en envases secundarios o terciarios. Los primeros antecedentes en la elaboración de películas biodegradables a base de almidón fueron a partir de la técnica de evaporación de solvente (casting), la cual es una metodología utilizada principalmente en escala laboratorio y considerada de alto consumo energético [12]. Por esta razón, en los últimos años se han realizado grandes esfuerzos para el desarrollo de materiales de almidón mediante procesamiento acorde con los empleados por la industria de los plásticos, como por ejemplo la extrusión seguida de calandrado o termopresado [4][5][6][13].

1.3.1 Plastificantes

Un factor importante a considerar para poder procesar almidón es la incorporación de agua y/o otros plastificantes, ya que las altas fuerzas intermoleculares generan películas extremadamente frágiles o directamente no permiten el procesamiento, debido a que la temperatura de fusión del almidón (T_m) es generalmente mayor que su temperatura

de degradación (T_d) [14]. Por los motivos mencionados, siempre se requiere el uso de algún plastificante para producir una película utilizable.

Los plastificantes son compuestos de bajo peso molecular que forman enlaces secundarios con las cadenas poliméricas mediante uniones por puente hidrógeno, reduciendo las fuerzas intermoleculares entre ellas, aumentando de esta manera el volumen libre, lo cual favorece la movilidad. Esto permite reducir la temperatura de transición vítrea (T_g), el módulo de Young, el esfuerzo tensil, la dureza, densidad y viscosidad, entre otras. Al mismo tiempo, se incrementa la flexibilidad, elongación máxima y tenacidad [9][15]. De esta manera se logran propiedades favorables para los procesos de producción de envases.

Para evitar el agrietamiento de las películas durante su manipuleo y almacenamiento, el plastificante utilizado debe ser polar, hidrofílico y compatible con el polímero formador de película [16]. Esto tiene una desventaja que es que se ve afectada la propiedad de barrera al agua de las películas, debido al carácter hidrofílico de los plastificantes.

Un problema importante que podría ocurrir es la evaporación del agua durante el procesamiento del almidón, lo que genera inestabilidades y burbujas ocultas. Los materiales procesados exclusivamente con agua suelen ser quebradizos, por esta razón, se emplean plastificantes que no se evaporan fácilmente, como los polialcoholes, cuyos grupos funcionales OH son los responsables de las interacciones previamente mencionadas. Los que generalmente se utilizan son el glicerol [17] y sorbitol [18]; siendo el glicerol el más utilizado, ya que se considera no tóxico y, por lo tanto, muy adecuado para su uso en la industria alimentaria.

El glicerol y el sorbitol (Fig 1.2) presentan características moleculares distintas que conducen a comportamientos diferentes en un material de almidón. Ambos son polioles similares, sin embargo, la molécula de glicerol es más pequeña (peso molecular $M_w = 92$) y tiene tres grupos hidroxilos, mientras que la molécula de sorbitol ($M_w = 182$) tiene seis grupos hidroxilos.

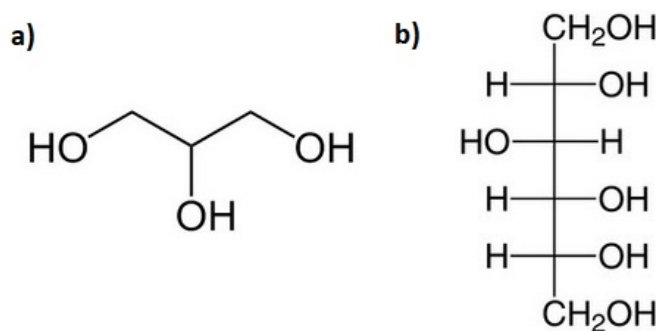


Figura 1.2: Estructuras químicas del glicerol (a) y sorbitol (b).

1.3.2 Agentes reticulantes

Otro compuesto que se ha estudiado en las mezclas de almidón es el ácido cítrico. Es un ácido policarboxílico no tóxico, de bajo costo y existente en una gran variedad de frutas, especialmente en cítricos como el limón y la lima. Debido a estas y otras ventajas se presenta como un potencial candidato en el papel de agente reticulante y/o esterificante en la conformación de películas de matriz almidón. El ácido cítrico es capaz de esterificar y generar entrecruzamiento en las cadenas del almidón debido a los múltiples grupos funcionales hidroxilo que presenta su estructura (Fig 1.3), capaces de formar enlaces puente hidrógeno con el almidón [4].

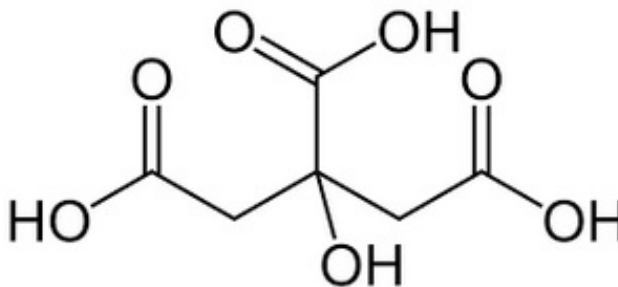


Figura 1.3: Estructura química del ácido cítrico.

La formación de polyester le da flexibilidad al material, mientras que la reacción de entrecruzamiento limita el

movimiento de la cadena y fortalece la cadena del almidón debido a la fuerte atracción entre el polímero y el agente entrecruzante, lo cual favorece la resistencia mecánica de los materiales, estabilidad térmica, y los vuelve menos flexibles [19]. El entrecruzamiento generado también previene la retrogradación y recristalización [20], y reduce la sensibilidad al agua y las propiedades de barrera a través de una reducción en el coeficiente de difusión y en el contenido de humedad de las películas [21]

Además, el empleo del ácido cítrico como agente reticulante o esterificante ofrece otras ventajas: actúa como conservante evitando la formación de hongos, seguridad nutricional, bajo costo, y la conducción a materiales no tóxicos.

Con el objetivo de conservar las características de las películas (comestibles y no tóxicas), para su aplicación en la industria de alimentos, en este trabajo se optó por el uso de ácido cítrico como agente reticulante en películas de almidón nativo de mandioca.

1.4 Procesamiento del almidón

El almidón termoplástico o almidón plastificado (TPS) se obtiene después de la disgregación y plastificación del almidón nativo, por efecto de temperatura y esfuerzos mecánicos, en presencia de agua y otros plastificantes [22]. La técnica de procesamiento del almidón utilizada en este trabajo es la extrusión seguida de termo-compresión. Un proceso muy importante en los materiales a base de almidón que tiene lugar durante el procesamiento es la gelatinización.

1.4.1 Gelatinización

La gelatinización se puede definir como la desintegración de la estructura granular del almidón [23]. Es una transición de orden-desorden que sufren los almidones sometidos a calentamiento en presencia de agua, que tiene gran influencia en el procesamiento, calidad y estabilidad de los productos obtenidos. Durante la gelatinización, las moléculas de almidón vibran rompiendo los puentes de hidrógeno intermoleculares de las zonas amorfas de los gránulos, lo que provoca el hinchamiento por una absorción progresiva e irreversible de agua que finalmente se une a la estructura. Esto genera la disrupción del gránulo con una consecuente pérdida de cristalinidad. Se estima que un gránulo gelatinizado ha perdido tanto orden de corto alcance (a nivel molecular) como de largo alcance (cristalinidad). Los cambios que ocurren en esta transición están influenciados por factores intrínsecos como tipo de almidón y tamaño de los gránulos, entre otros; y por factores extrínsecos, como la velocidad de calentamiento, el contenido de humedad, el daño mecánico de los gránulos, la historia térmica de la muestra y las condiciones de extracción del almidón. Para que ocurra esta transición se requiere cierto porcentaje de agua y una temperatura entre 60 y 90 °C, valores que dependen de la fuente de origen del almidón. Por otro lado, la gelatinización se puede dar en condiciones de contenido de agua limitado pero con esfuerzos de corte, como ocurre en el caso de la extrusión. En este caso, las fuerzas de corte rompen los granos permitiendo una transferencia más rápida de agua al interior de las moléculas de almidón. Durante la extrusión, la pérdida de cristalinidad no es causada por la penetración de las moléculas de agua sino por la ruptura mecánica de los enlaces moleculares debido al intenso campo de esfuerzos dentro de la extrusora.

1.4.2 Proceso de extrusión

La extrusión es una técnica escalable a nivel industrial que tiene alto rendimiento de producción, es energéticamente eficiente y genera una calidad de producto consistente. Por estas razones, es de suma relevancia desarrollar un protocolo válido para procesar polímeros biodegradables, en particular el almidón, con esta técnica.

La extrusora tiene la ventaja de ser un excelente dispositivo de mezcla (especialmente si es doble tornillo) y es particularmente adecuada para procesar fluidos altamente viscosos (como es el almidón gelatinizado) [9].

Durante el proceso de extrusión, la modificación estructural del almidón se da mediante una combinación de esfuerzos de corte, presión y temperatura; y depende de la energía mecánica específica, la tasa de alimentación, la velocidad del tornillo, el perfil del tornillo y la presión del cilindro en la extrusora.

Durante el proceso de extrusión se emplean temperaturas mayores a 100 °C, por lo que parte del agua empleada es evaporada, convirtiéndose en un plastificante con comportamiento muy diferente al del glicerol ya que su concentración no puede controlarse a lo largo del proceso de extrusión.

La velocidad del proceso de extrusión está dada por la velocidad de tornillo. Es una variable de relevante en las propiedades del material y particularmente útil debido a que puede ser fácilmente alterada durante el proceso. La velocidad de proceso controla la cantidad de trabajo realizado en el material durante la extrusión, afecta el grado de degradación del almidón y altera la reología de las mezclas de almidón [24].

El procesamiento del polímero consiste en una primera etapa donde se mezclan los componentes que se someten a la extrusión para luego ser sometido a un moldeado final. Dentro de las diferentes técnicas para moldear un material luego de ser procesado por la técnica de extrusión, se encuentran la termo-compresión y el calandrado.

La técnica de termo-compresión consiste en prensar bajo condiciones de presión y temperatura pellets obtenidos peletizando el material resultante de la extrusión. La geometría de la prensa define el tamaño de la película a obtener, mientras que las condiciones de presión y temperatura definen el espesor de la película y su microestructura.

El calandrado es un proceso continuo a la extrusión, es decir, la calandra se acopla a la salida de la extrusora y el material es procesado y llevado a película en una etapa. La calandra consta de diferentes rodillos cilíndricos que reducen el espesor del material saliente de la extrusora, brindándole una forma final de lámina delgada.

1.4.3 Retrogradación

Cuando el almidón es procesado para generar TPS, la energía mecánica y térmica que se transfiere al material (independientemente del proceso) tiende a destruir por completo las estructuras cristalinas nativas del mismo, dejándolo en un estado totalmente amorfo por medio del mecanismo de desestructuración llamado gelatinización.

Luego de la gelatinización y con la disminución de temperatura, el TPS presenta una reorganización molecular denominada retrogradación. Es la insolubilización y precipitación espontánea de las moléculas de amilosa, por la orientación de sus cadenas lineales en forma paralela a través de enlaces puente hidrógeno. Durante este proceso irreversible, hay pérdida de agua y las moléculas de almidón se reasocian en zonas cristalinas. Dependiendo del origen del almidón y, por ende, de su contenido de amilosa y amilopectina, cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación. También influyen las condiciones de procesamiento, la composición química, y el tiempo y condiciones de almacenamiento, principalmente temperatura ($T > T_g$) y humedad [25].

Así, aunque las películas de almidón preparadas recientemente son casi amorfas, con el tiempo desarrollan cristalinidad [26].

El proceso ocurre en dos etapas diferentes. El primero y más rápido se debe a la retrogradación de la amilosa que ocurre aproximadamente 1 día después del enfriamiento, mientras que el segundo y más lento se debe a la formación de una estructura ordenada de amilopectina [27].

Los cambios físicos y químicos asociados con la retrogradación tienen un gran impacto en las propiedades del material afectando su funcionalidad, ya que las películas de almidón suelen volverse más fuertes, rígidas y menos flexibles [9]. A partir de esto se puede deducir que la retrogradación del almidón es un proceso indeseado, y es motivo de investigación diferentes estrategias para disminuirlo o anularlo. Una posibilidad es formar fuertes interacciones entre los grupos funcionales de las cadenas del almidón y la carga.

1.5 Películas de materiales compuestos

Un material compuesto consta de dos o más materiales físicamente distintos y separados por una interfase. La fase dispersa (refuerzo) se distribuye dentro de una fase continua (matriz). Esta clase de material compuesto puede fabricarse mezclando sus componentes de manera tal que la dispersión del refuerzo en la matriz sea controlada. Cuando se obtiene una buena dispersión y compatibilización de las cargas en la matriz, las propiedades del compuesto son superiores en algún aspecto, con respecto a las propiedades de los componentes por separado.

La interfase entre el refuerzo y la matriz juega un papel clave en los materiales compuestos, ya que las propiedades finales de un material compuesto dependen no solo de las propiedades de sus componentes, sino también de la unión entre la matriz y el refuerzo. Las interfases débiles proveen buenos mecanismos de absorción de energía y generan materiales compuestos con bajos módulos y tensiones a rotura, pero con alta tenacidad. Mientras que interfases fuertes conducen a compuestos duros y con alta tensión a rotura pero frágiles.

En muchos casos, ciertos inconvenientes como la incompatibilidad con la matriz polimérica debido a las diferencias de hidrofilia, la tendencia a formar agregados durante el procesamiento y la poca resistencia a la humedad reducen en gran medida el potencial de la carga para ser utilizado como refuerzo en compuestos poliméricos.

Hay diferentes formas de mejorar la interacción matriz-carga en la interfase. Los más comunes son por unión mecánica, unión electrostática, unión química y unión por interdifusión. La unión química ocurre cuando la superficie del refuerzo tiene grupos químicos compatibles con los grupos químicos de la matriz y depende del número de enlaces por unidad de área [9].

La incorporación de cargas de tamaño micro y nano en materiales de almidón ha sido tema de muchos estudios para superar las desventajas de las películas de almidón [28]. En esta área, la producción de materiales compuestos biobasados ha demostrado ser una opción prometedora.

El procesamiento de materiales compuestos resulta mucho más complejo que el almidón puro debido a las complicaciones inherentes relacionadas con el uso de cargas. Su alta relación superficie/volumen hace que las interacciones electrostáticas entre ellos, como las interacciones de Van der Waals, se maximicen, generando una gran cantidad de aglomerados que son difíciles de romper durante el procesamiento. Además, la mayoría de las cargas empleadas en los compuestos de almidón son hidrofílicas y, por lo tanto, muestran fuertes interacciones de puentes de hidrógeno, lo que contribuye al problema de la aglutinación [9].

Dentro de las posibilidades de carga, las arcillas son uno de los aditivos más comunes utilizados en el desarrollo de materiales compuestos [29] debido a que son minerales naturales, muy abundantes y económicos, que no contienen toxinas y pueden usarse en forma segura en distintas industrias como las de alimentos, medicina, cosmética, etc [30].

Los materiales compuestos de arcilla/almidón han demostrado un potencial para mejorar la resistencia a la tracción, el módulo de Young, la resistencia al agua y la disminución de la permeabilidad al vapor de agua de almidones de distinto origen [29] [30].

1.5.1 Zeolita

Las zeolitas son arcillas naturales que se caracterizan por ser porosas. Zeolita es cualquier miembro de la familia de minerales aluminosilicato hidratados que contienen metales alcalinos y alcalinotérreos [31]. La estructura característica de una zeolita es un framework tetraédrico tridimensional en el que cada átomo de oxígeno es compartido por dos tetraedros, cuyo núcleo es un átomo de silicio o de aluminio (Fig 1.4). Si todos los tetraedros tuvieran átomos de silicio, el framework sería neutral, pero la sustitución de algunos átomos de silicio por átomos de aluminio genera una carga neta negativa, que a su vez provoca la presencia de otros iones metálicos en las cavidades de la estructura, logrando así mantener la electroneutralidad. En las zeolitas naturales, estos iones metálicos son típicamente iones monovalentes o divalentes, como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , etc.

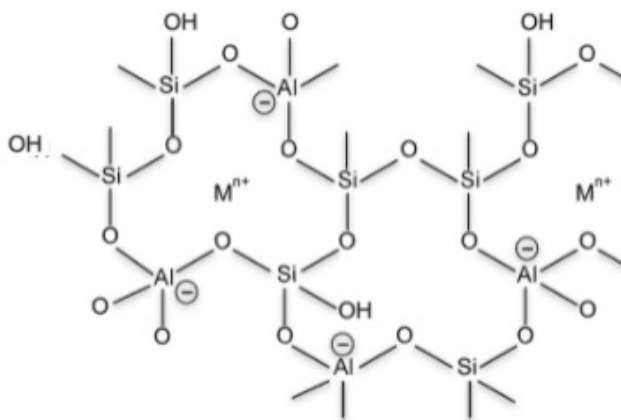


Figura 1.4: Estructura de la zeolita.

Además de contener cationes alcalinos y alcalinotérreos para compensar la carga negativa, contiene óxidos metálicos no deseados que quedan atrapados en el framework de la zeolita cuando se forma naturalmente [31]. La existencia de esos contaminantes en los poros disminuye la capacidad de las matrices de zeolita como adsorbentes. Por esta razón, por lo general, mediante métodos químicos o físicos se “activan” antes de usarse [32]. El proceso de activación, sirve para eliminar estos óxidos de los poros de la zeolita y así aumentar su capacidad de adsorción.

El tratamiento físico consiste básicamente en calcinar la zeolita, mientras que el tratamiento químico consiste en tratar la zeolita con reactivos [33]. Para este último caso, comúnmente se utilizan ácidos o bases fuertes, como por ejemplo el ácido clorhídrico (HCl) (Ola y Nesimnasi, 2012), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH).

A los fines de este trabajo, el HCl no solo es útil para mejorar la capacidad de adsorción de la zeolita, sino que también le otorga un carácter hidrofílico, lo cual es muy conveniente para mejorar la adhesión de la zeolita a la matriz de almidón. Algo similar sucede al tratar la zeolita con ácido cítrico.

1.6 Estrategias para extensión de frutas y hortalizas

Además de mejorar las propiedades fisicoquímicas de los biomateriales, es interesante la posibilidad de incorporar cargas con características específicas. Varios autores han reportado el desarrollo de películas incorporando compuestos activos tales como antioxidantes, antimicrobianos, reguladores de humedad, sistemas de liberación o absorción de sabor y/o aromas, inhibidores o capturadores de oxígeno, etileno y dióxido de carbono, entre otros [34]. Esto da origen al concepto de envases activos, que son envases que además de aislar el producto, favorecen su calidad mediante alguno de

los mecanismos previamente mencionados y así logran extender la vida útil de los alimentos. Actualmente, el desarrollo de envases activos constituye una de las estrategias más efectivas para la reducción de pérdidas de alimentos.

Dentro de las posibilidades mencionadas, los secuestradores de etileno tienen un rol clave en la prolongación de la vida útil de frutas y hortalizas climatéricas [35]. Uno de los principales factores que afecta la vida poscosecha de frutas y hortalizas se encuentran la generación de etileno (C_2H_4) por las propias frutas y hortalizas, la tasa respiratoria y las condiciones de almacenamiento (humedad relativa y temperatura). La generación de etileno es un factor determinante en las poscosecha de frutas y hortalizas dado que dicha hormona regula los procesos de maduración y desencadena la senescencia de una gran variedad de productos frutihortícolas, afectando principalmente a los frutos climatéricos (aquellos que continúan madurando luego de ser cosechados).

Se ha estimado que el efecto adverso del etileno provoca pérdidas entre un 10 hasta un 80 %. Los sistemas de envasado que incluyen secuestradores de etileno son fundamentales para minimizar estas pérdidas y preservar la calidad de los alimentos durante el proceso de almacenamiento posterior a la cosecha [36].

La eliminación del etileno se puede lograr a través de su oxidación. Hay varios tipos de oxidantes: permanganato de potasio ($KMnO_4$), ozono (O_3), dióxido de titanio (TiO_2), Paladio (Pd), etc. Entre ellos, el $KMnO_4$ es el captador de etileno más utilizado, debido a su alta capacidad oxidante, que descompone el etileno a través de la reacción:



1.7 Objetivos

En función de lo expuesto, los objetivos de la presente tesis son:

1.7.1 Objetivo general

Adquirir conocimiento vinculado al desarrollo de materiales compuestos biobasados, mediante técnicas escalables, su caracterización y aplicación para extender la vida útil de frutas y hortalizas.

1.7.2 Objetivos específicos

En este marco, los objetivos específicos fueron:

1. Obtener una formulación basada en almidón de mandioca que sea procesable en extrusión, peletizable y que conduzca a films transparentes, homogéneos y sin la presencia de gránulos de almidón sin gelatinizar.
2. Obtener materiales compuestos empleando para la formulación del material matriz la obtenida en el punto 1 y como carga zeolita micrométrica. Determinar la influencia del porcentaje en peso de la zeolita.
3. Modificar la zeolita (empleada en 2) de modo de incrementar su hidrofiliidad y así mejorar la compatibilidad con la matriz de almidón. Lograr incorporar el permanganato de potasio en la zeolita previo a la extrusión y obtener los materiales compuestos con ella y los componentes para la matriz de almidón optimizados en 1.
4. Conocer la influencia del contenido de zeolita y de los diferentes tratamientos realizados sobre ésta, en todas las propiedades relevantes para su aplicación como films para protección de alimentos.
5. Evaluar el funcionamiento del producto en la conservación de un fruto climatérico.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1 Materiales

Para la preparación del almidón termoplástico se utilizó almidón de mandioca (18 % amilosa $\sim 1,5 \times 10^5$ g/mol, 82 % amilopectina $\sim 10^8$ g/mol) provisto por Cooperativa Agrícola e Industrial San Alberto Limitada (C.A.I.S.A., Misiones, Argentina), glicerol grado industrial (Droquimar, Argentina), sorbitol grado industrial (Mapal, Argentina), ácido cítrico anhidro (Química Córdoba, Argentina), hipofosfito de sodio 1-hidrato p.a. (Biopack, Argentina) y agua destilada. Para los diferentes sistemas se utilizó zeolita de tipo clinoptilolita (Zeocol, Colombia), HCl (Biopack, Argentina) y KMNO_4 (Cicarelli, Argentina).

2.2 Preparación zeolita

La zeolita utilizada antes de cualquier tratamiento químico fue molida durante 60 segundos en un molino de aspas (modelo Arcano FW100) y luego tamizada en malla 200 (esto significa que el tamaño de la zeolita con la que se trabajó es menor o igual a 74 micrones).

2.2.1 Zeolita tratada con ácido cítrico

Se disolvieron 0,067 g de ácido cítrico en 1 mL de agua y se mezcló con agitación durante 10 min, logrando así disolución total del sólido. Luego se vertió esta solución en 0.5 g de zeolita y se mezcló manualmente hasta la formación de una pasta. Se probaron 3 variantes de tratamiento térmico:

1. Secado a temperatura ambiente, dejando secar durante toda la noche.
2. Secado a 130 °C, aplicando un ciclo de 30 min a 80 °C y 90 min a 130 °C.
3. Secado a 190 °C, aplicando un ciclo de 30 min a 80 °C, 30 min a 130 °C, 30 min a 150 °C y 30 min a 190 °C.

En los casos que se usó horno, se colocó dentro sílica gel para evitar que la zeolita incorpore nuevamente el agua y luego también se almacena en desecador con sílica gel. Una fotografía de las distintas zeolitas obtenidas se muestra en la figura 2.1. Al comparar el peso de la zeolita tratada con ácido cítrico con la suma de los pesos de la zeolita y del ácido cítrico utilizados, se concluyó que aparentemente un material orgánico quedó incluido o adherido a la zeolita. Esto mismo puede inferirse de las imágenes SEM de la figura 3.2 de la sección 3.1.1, a partir de la visualización de material amorfo.

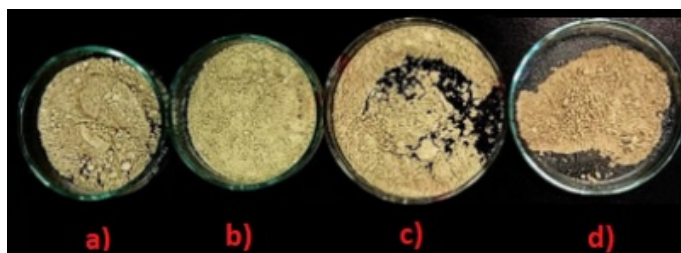


Figura 2.1: a) Zeolita sin tratamiento b) zeolita tratada con ácido cítrico a temperatura ambiente c) zeolita tratada con ácido cítrico a 130 °C y d) zeolita tratada con ácido cítrico a 190 °C.

2.2.2 Activación zeolita

El proceso de activación de la zeolita consistió en sumergir zeolita con HCl 1M (en una relación de 1 g zeolita/5 ml HCl) con agitación magnética y a temperatura ambiente durante 18 hs. Luego se filtró al vacío utilizando filtros de nylon MSI de 45 micrones, como consecuencia de esto la zeolita tenía un tamaño mayor a 45 micrones. El filtrado se lavó con agua destilada y se centrifugó (2500 RPM, 8 min) sucesivas veces para disminuir la acidez. De esta forma se logró pasar de pH 1 a pH 4. Se secó la zeolita en estufa con vacío de 1 atm y a 70°C durante 4 hs. Finalmente se tamiza con malla 200 (74 micrones). Como puede apreciarse en la figura 2.2, la zeolita activada presentó un color verde claro.

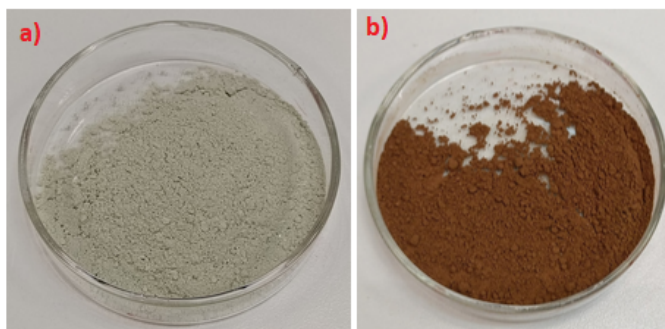


Figura 2.2: a) Zeolita activada con HCl b) zeolita activada y tratada con KMnO_4 .

2.2.3 Impregnación zeolita con KMnO_4

La zeolita impregnada con KMnO_4 se preparó sumergiendo zeolita previamente activada con HCl en solución saturada de KMnO_4 (6,4 g/100 ml) a temperatura ambiente durante 18 hs, según el protocolo reportado en [37]. Se filtró al vacío utilizando filtros de nylon MSI de 45 micrones y se realizó un secado a ambiente de 24 hs. Luego se hizo un lavado con agua destilada a fin de remover exceso de KMnO_4 y se dejó secar nuevamente 24 hs. Una vez que estaba completamente seca se molió y se tamizó en malla 200 (74 micrones).

Al finalizar el proceso, la zeolita presentaba un color marrón (figura 2.2), el cual puede explicarse por la oxidación de una parte del KMnO_4 ya sea al reaccionar con el excedente de HCl o con los distintos cationes metálicos presentes en la zeolita, o también podría ser debido a la mezcla de colores entre el verde (zeolita tratada con HCl) y el violeta (solución de KMnO_4).

2.3 Preparación materiales

Para obtener materiales compuestos a base de almidón con zeolita como refuerzo, se probaron distintos procesos de fabricación: casting y extrusión seguida de calandrado o termoprensado, los cuales se detallan a continuación.

2.3.1 Casting

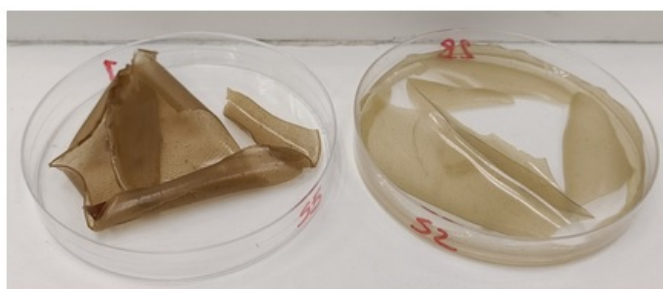
Se realizaron dos tandas de casting, una con zeolita tratada con ácido cítrico y otra con zeolita tratada con HCl y KMnO_4 , cuyas composiciones se detallan en la tabla 2.1 y la tabla 2.2 respectivamente.

La preparación de cada sistema se realizó partiendo de una mezcla de agua y glicerol, a la cual se le agregó almidón y se homogeneizó con agitación magnética durante 10 min a temperatura ambiente. Luego se calentó desde temperatura ambiente hasta 90 °C con una velocidad de 3 °C/min, manteniendo la agitación, siguiendo el protocolo reportado en [4]. Dado que la gelatinización del almidón comienza a 60 °C, cuando la mezcla alcanza los 50 °C se incorporó la zeolita a utilizar según la composición elegida, buscando de esta forma que quede homogéneamente distribuida. Una vez finalizado el ciclo de calentamiento, se realizó vacío para eliminar el aire que queda en el gel y así evitar burbujas en los films, y se vertió en recipientes petri o en recipientes rectangulares de 100 mm x 73 mm. Finalmente se lleva a horno con una temperatura de 50 °C durante 24 hs.

Tabla 2.1: Composiciones de sistemas tratados con ácido cítrico fabricados por casting.

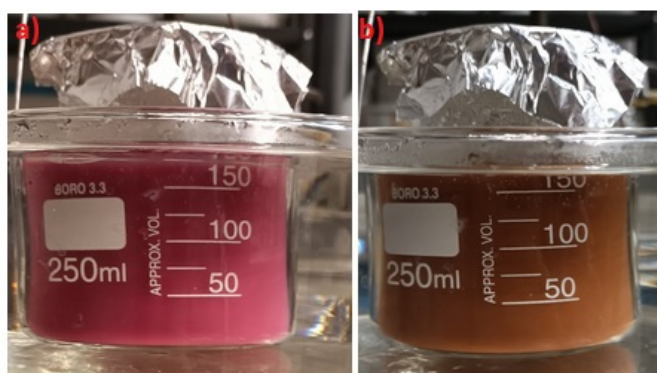
Sistema	Almidón (% p/p)	Glicerol (% p/p)	Zeolita (% p/p)	Agua (% p/p)	Comentarios
TPS	5	1,5	0	93,5	-
Z	5	1,5	0,567	92,933	Zeolita sin ningún tratamiento
Z-AC	5	1,5	0,567	93,933	Zeolita tratada con ácido cítrico a temperatura ambiente
Z-AC130	5	1,5	0,567	93,933	Zeolita tratada con ácido cítrico a 130 °C
Z-AC190	5	1,5	0,567	93,933	Zeolita tratada con ácido cítrico a 190 °C

Los films obtenidos resultaron muy frágiles a simple vista y difíciles de despegar de los recipientes, como se muestra en la figura 2.3, por lo cual se decidió discontinuar esta línea de investigación.

**Figura 2.3:** Films obtenidos de sistemas con ácido cítrico por casting.**Tabla 2.2:** Composiciones de sistemas tratados con HCl y KMnO₄ fabricados por casting.

	Almidón (% p/p)	Glicerol (% p/p)	Zeolita (% p/p)	Agua (% p/p)	Comentarios
TPS	5	1,5	0	93,5	-
Z	5	1,5	0,5	93	Zeolita sin ningún tratamiento químico
Z-H	5	1,5	0,5	93	Zeolita tratada con HCl
Z-HK	5	1,5	0,5	93	Zeolita tratada con HCl e impregnada con KMnO ₄

En la fabricación del sistema Z-HK se observó que al incorporar zeolita tratada con KMnO₄ en la mezcla de TPS, la dispersión cambió de color blanco a color rosado y al cabo de unos minutos cambió a color marrón, como se muestra en la figura 2.4. Probablemente se debió a la reacción entre el KMnO₄ y el glicerol. Además, la consistencia de la dispersión una vez finalizado el ciclo de calentamiento era muy líquida, contrariamente al gel que debería haber sido.

**Figura 2.4:** a) Solución color rosado por el agregado de KMnO₄ b) Solución color marrón por la oxidación del KMnO₄

Como se muestra en la figura 2.5 los sistemas Z y Z-H resultaron con muy mala dispersión de zeolita, mientras que el sistema Z-HK resultó muy frágil y quebradizo. Dado que el único film aceptable fue el TPS, se decidió no continuar con el estudio de las propiedades.

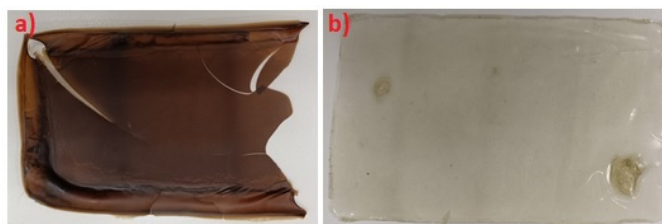


Figura 2.5: a) Film del sistema Z-HK b) Film del sistema Z-H donde se ven aglomerados de zeolita

Como comentario, a pesar de la reacción que ocurrió durante el proceso, el film de composición Z-HK retuvo algún porcentaje de KMnO_4 . Esto se comprueba, como se muestra en la figura 2.6, observando que mediante el agregado de Fe^{2+} el film cambia de color marrón a color amarillo, por formación de Fe^{3+} .

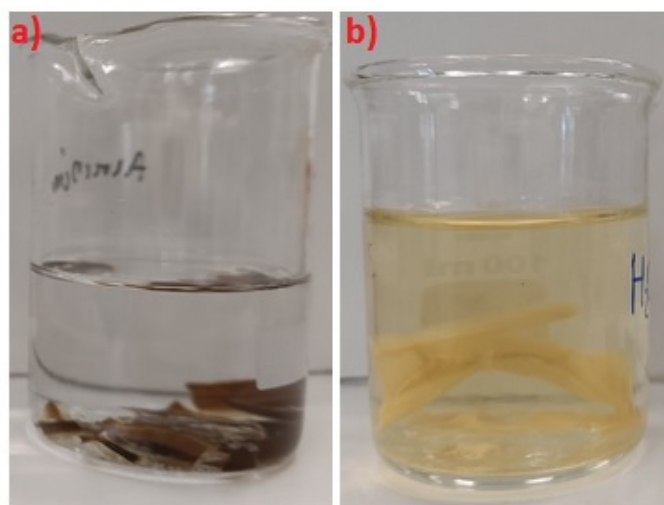


Figura 2.6: a) Film del sistema Z-HK en solución acuosa b) film del sistema Z-HK en solución acuosa con agregado de Fe^{2+}

En función de todos los problemas expuestos, se decidió no continuar con el estudio de las propiedades de la línea de casting. Sin embargo, lo aprendido se empleará en las formulaciones para los otros métodos de procesamiento

2.3.2 Extrusión

2.3.2.1 Optimización de la composición química del material matriz

Para el desarrollo de la formulación química de la película matriz (TPS), se probaron diferentes varias formulaciones que se detallan a continuación. La primera consistió en una mezcla de almidón (64,5 % p/p), glicerol (16 % p/p), sorbitol (13 % p/p), agua (2,6 % p/p), ácido cítrico (1,3 % p/p), hipofosfito de sodio (0,6 % p/p), surfactante (0,6 % p/p) y glicerol esterificado (1,3 % p/p), que fue descartada porque resultó demasiado frágil y poco manipulable para poder continuar con el proceso.

Se decidió continuar a partir de un material base previamente estudiado en el grupo de investigación, el cual se optimizó luego de varias iteraciones. Las composiciones de las mezclas preparadas se detallan en la tabla 2.3, donde los porcentajes expresados son sobre el total de la mezcla.

Tabla 2.3: Composición de las primeras películas de TPS elaboradas para optimizar la técnica.

Sistema	Almidón (% p/p)	Glicerol (% p/p)	Sorbitol (% p/p)	Agua (% p/p)	Ácido cítrico (% p/p)	Hipofosfito de sodio (% p/p)	Observaciones
1	66	14	9.9	9.9	1.4	0.3	Se pegaba a la calandra, para hacerlo menos pegajoso disminuimos el glicerol
2	63.2	12	9.9	13.2	1.4	0.3	
3	60	14.6	9.9	13.2	2	0.3	Frágil
4	61.9	14	9.9	13.2	0.7	0.3	Frágil
5	61.2	14	9.9	13.2	1.4	0.3	Poco manipulable, pegajosa y con burbujas
							Satisfactorio

2.3.2.2 Protocolo de preparación del material a extrudir

Para preparar el TPS, se hizo una mezcla de glicerol y sorbitol con agitación magnética durante 10 min. Luego se agregó ácido cítrico, hipofosfito de sodio y agua, manteniendo la agitación magnética durante 20 min en baño maría de agua y a una temperatura de 50 °C, logrando así disolución total de los componentes sólidos. Esta mezcla se incorporó

al almidón de mandioca, se homogeneizó manualmente y luego se pasó la mezcla por un tamiz de malla metálica (2 mm). Finalmente se almacena en recipiente sellado 24 hs previo a la extrusión.

Luego, los sistemas compuestos se generaron incorporando zeolita con diferentes tratamientos y proporciones, utilizando un mezclador de polvos (20 RPM) durante 10 min. Las formulaciones de los sistemas se indican en la tabla 2.4.

Tabla 2.4: Formulaciones desarrolladas de los materiales compuestos

Sistema	Almidón (% p/p)	Glicerol (%p/p)	Sorbitol (% p/p)	Agua (% p/p)	Ácido cítrico (% p/p)	Hipofosfito de sodio (% p/p)	Zeolita (% p/p)	Comentarios
TPS	61.2	14	9.9	13.2	1.4	0.3	0	
Z5	58.2	14	9.9	13.2	1.4	0.3	3	Zeolita sin ningún tratamiento químico ni térmico.
Z10	55.6	14	9.9	13.2	1.4	0.3	5.6	Zeolita sin ningún tratamiento químico ni térmico.
Z10-H	55.6	14	9.9	13.2	1.4	0.3	5.6	Zeolita tratada con HCl
Z10-HK	55.6	14	9.9	13.2	1.4	0.3	5.6	Zeolita tratada con HCl e impregnada con KMnO ₄

Las diferentes mezclas preparadas fueron procesadas en una extrusora doble tornillo co-rotante (Nanjing Kerke Extrusion equipment Co., Ltd., Jiangsu, China), figura 2.7, con un tornillo de 16 mm de diámetro y 640 mm de longitud, y una boquilla cilíndrica de diámetro interno 6 mm y diámetro externo 10 mm. La velocidad del tornillo utilizada fue 80 rpm y el perfil de temperaturas, desde la zona de alimentación a la boquilla, fue 90-100-110-120-120-130-130-140-130-120 °C [5]. La alimentación de la extrusora fue manual y a una velocidad de 12 g/min. En todos los casos la presión en la boquilla estuvo entre 2.4 y 3.5 Mpa. Con los filamentos obtenidos (figura 2.8) se fabricaron films mediante la técnica de termocompresión y calandrado.



Figura 2.7: Extrusora doble tornillo utilizada

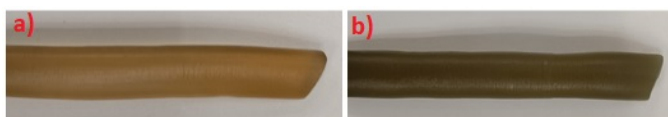


Figura 2.8: Filamentos obtenidos por extrusión a) TPS (color ambar) b) sistema con zeolita (color verde)

2.4 Obtención de los films

2.4.1 Calandrado

Las pruebas que se hicieron fueron en una calandra recientemente adquirida en laboratorio, pero sin boquilla plana ni tren de tiro, por lo cual se complicaba el ingreso del material a la calandra. Dada las circunstancias y solo a modo de prueba, se ingresó el material en forma de filamento y no en forma de película, y de esta manera la calandra no funciona en forma optimizada (según el manual). Para solucionar esto se probaron distintas estrategias:

1. Pasar el material a temperatura ambiente y con la calandra a temperatura ambiente produjo que el material presente marcas.

2. Pasar el material en caliente directo de la extrusora (considerar que sale de la boquilla a 120 °C pero llega a los rodillos a 80 °C) y con la calandra fría. No funcionó porque el film se rompía cuando al intentar despegarlo del rodillo.
3. Pasar el material frío con la calandra a una temperatura de 80 °C. No funcionó porque el film quedaba demasiado pegado a la calandra.
4. Pasar el material frío y la calandra a una temperatura de 50 °C y luego a 40 °C. Se logró despegar el film del rodillo con facilidad pero el filamento apenas se estira, quedando un film con un espesor demasiado grueso.

Debido a los resultados poco satisfactorios, como se muestra en la figura 2.9, se optó por continuar con la fabricación de films a través del proceso de termopresión.

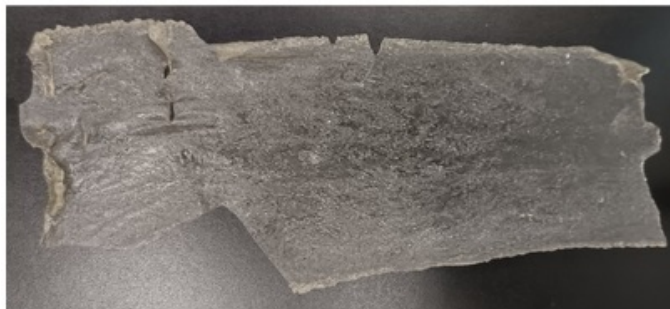


Figura 2.9: Film obtenido a través del proceso de calandrado

2.4.2 Termocompresión

Para este método se colocaron aproximadamente 3g de filamento del sistema a fabricar entre dos hojas de teflón de 100mm x 5 mm con un marco de teflón con medidas interiores de 80mm x 80mm, cuya finalidad es limitar el movimiento del material y así obtener un espesor uniforme del film. Esto a su vez se coloca entre dos placas de aluminio de 120 mm x 225 mm (figura 2.10) y luego se coloca entre las mordazas de la prensa hidráulica y se comienza con el ciclo de temperatura y presión (figura 2.11). Este ciclo comienza poniendo en contacto las mordazas con las placas metálicas durante 10 min, a una temperatura de 130 °C y sin presión; seguido de 15 min a 130 °C aplicando 5 toneladas de presión y finalmente una etapa de enfriamiento con ventilador durante 15 min y manteniendo la presión de 5 toneladas. Se utiliza 130 °C porque es la máxima temperatura a la que se puede procesar el TPS para que no se dañen los plastificantes. Se obtienen así films de 80mm x 80mm.

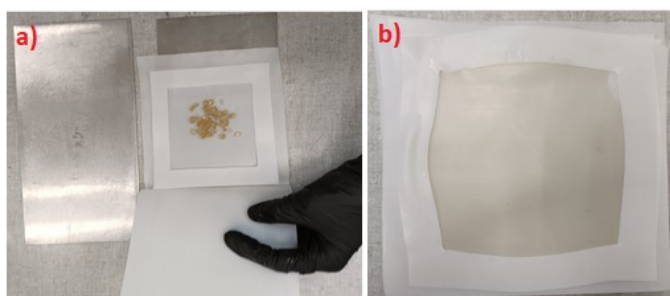


Figura 2.10: Etapas del proceso de termopresión: a) filamento b) film.



Figura 2.11: Prensa termohidráulica utilizada.

2.5 Caracterización de los films fabricados

Las películas obtenidas fueron almacenadas durante 1 semana y 4 semanas en desecadores a temperatura ambiente y con humedad relativa controlada (56 %). Se determinó la morfología; susceptibilidad al vapor de agua; tensión, deformación y módulo de young mediante ensayos de tracción uniaxial; degradación térmica mediante análisis termogravimétrico; modificaciones en la vibración de los grupos mediante espectroscopia infrarroja; respuesta al UV-Vis; rugosidad y porcentaje de estructura cristalina mediante difracción de rayos X.

2.5.1 Morfología

Se observó la morfología de la superficie de fractura criogénica de los films en microscopios electrónicos de barrido, modelos FEI Quanta 250 (INTI) y FEI Quanta 200 (CAC). Las muestras fueron recubiertas (sputtering) con una capa de platino antes de la observación. Se obtuvieron imágenes con diferentes aumentos (desde 2.000x hasta 25.000x) utilizando un voltaje entre 2 kV y 5 kV. También se observó la morfología de la zeolita con los distintos tratamientos de ácido cítrico. Para eso se hicieron dispersiones de zeolita en alcohol y se depositaron sobre un soporte con cinta de carbono. Luego se hizo sputtering con una capa de platino.

2.5.2 Propiedades mecánicas

Se hicieron pruebas de tracción uniaxial utilizando un texturómetro Brookfield (CT3-100, EE. UU.). Se ensayaron probetas de 35 mm $\times$ 5 mm $\times$ 0,2 mm (largo, ancho y espesor, respectivamente), según indica la norma ASTM-D882-02 (2002). El largo y el ancho se midieron con calibre digital mientras que el espesor se midió con micrómetro digital. Los valores de ancho y espesor utilizados para hacer los cálculos fueron el resultado de promediar 3 mediciones en distintos puntos de la probeta. Los ensayos se hicieron con una velocidad de deformación de 3.5 s^{-1} y la carga se adquirió a partir de 0,07 N. A partir de estos ensayos se obtuvieron las curvas de tracción de cada sistema, a partir de las cuales se obtuvo el módulo de Young (E), la tensión a determinadas deformaciones para los casos en que la probeta no rompió; y tensión a rotura (σ) y deformación a la rotura (ϵ) en los casos que la probeta rompió.

2.5.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Los análisis FTIR se realizaron utilizando un espectrómetro Jasco FT-IR 4100 (Japón) equipado con un módulo de reflectancia total atenuada (ATR) que contiene un cristal de seleniuro de cinc (ZnSe). Los espectros se registraron en un rango de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , con un promedio de 64 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros de las películas de almidón se normalizaron con respecto al pico de 1149 cm^{-1} , que se espera que no cambie con la incorporación de los aditivos utilizados [13].

2.5.4 Espectroscopia UV visible (UV)

La transparencia de la película se midió por su capacidad para transmitir luz en la región visible (Han & Floros, 1997). Las películas se cortaron en rectángulos ($50\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) y se colocaron en una celda de espectrofotómetro de cuarzo. Se obtuvieron los espectros de absorbancia entre 200 y 1000 nm, con un espectrofotómetro UV-visible (SHIMADZU UV-1800, Japón). La transmitancia (%) se calculó a partir de la absorbancia (A):

$$T(\%) = 100 * 10^{-A} \quad (2.1)$$

La transparencia se calculó como:

$$Transparencia(\%) = \frac{\text{Log}(\%T600)}{x} \quad (2.2)$$

Siendo T600 el porcentaje de transmitancia de la luz a 600 nm, y x el espesor de la película (mm).

Si bien la transmitancia tiene en cuenta el espesor, se seleccionaron muestras con espesores similares, dado que se trata de materiales compuestos y la ecuación fue propuesta inicialmente para materiales homogéneos, aunque la literatura la aplica para todo.

2.5.5 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas se estudiaron mediante análisis termogravimétrico (DTG, Shimadzu, Japón). Se cortaron muestras cada film con un sacabocados ($\varnothing = 5\text{ mm}$) y se colocaron en cápsulas de aluminio y de alúmina dentro de la balanza del equipo. El peso de cada muestra estuvo entre 4 y 7 mg. Las pruebas se realizaron en atmósfera de nitrógeno (30 mL/min) en un rango de temperaturas desde $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando se usó cápsula de aluminio y de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando se usó cápsula de alúmina. Se utilizó una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

2.5.6 Susceptibilidad al agua

La susceptibilidad al agua de los films se estudió midiendo el contenido de humedad, la solubilidad en agua, y la permeabilidad al vapor de agua.

El contenido de humedad (MC) se determinó según el método de la Asociación Oficial de Químicos Analíticos (AOAC; Cunniff & Jee, 1995). Muestras de cada sistema se pesan (m_i) y se secan en horno a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 hs. Luego se vuelven a pesar (m_f) y se calcula el contenido de humedad como:

$$MC(\%) = 100 * \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \quad (2.3)$$

La solubilidad de los films en agua se calcula comparando el peso seco de un film antes y después de estar sumergido en agua. Se secan muestras de cada film en horno a 100°C durante 24 hs y se obtiene el peso (m_a). Luego se coloca cada muestra en 50 mL de agua destilada, de forma que el film quede completamente sumergido, a temperatura ambiente y con agitación por 24 hs. Se filtra el remanente y se vuelve a secar en horno a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 hs. Se obtiene nuevamente el peso (m_b) y la solubilidad (S) se calcula como:

$$S(\%) = 100 * \frac{(m_a - m_b)}{m_a} \quad (2.4)$$

Se aclara que debería hacerse una corrección de los cálculos teniendo en cuenta solo la masa de almidón, ya que la zeolita no es soluble en agua. Sin embargo, durante el proceso una parte del film podría solubilizarse, arrastrando consigo zeolita y afectando los cálculos. Por esta razón se decidió no hacer ninguna corrección.

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se midió utilizando el método ASTM E96-00. Se estudió el efecto de la zeolita con y sin modificaciones así como el del contenido de zeolita en el film. Para ello se analizaron las muestras TPS, Z5, Z10 y Z10-HK, ya que eran las más representativas para analizar esta propiedad. Lamentablemente por un tema de tiempo y disponibilidad de equipamientos, no se pudo, a la fecha, determinar el efecto de la zeolita modificada con HCl. Para la realización del estudio, se cortaron muestras circulares, se midió su espesor con un micrómetro digital, y se colocaron en la boca de celdas acrílicas conteniendo cloruro de calcio (CaCl_2) (ver fotografía de la figura 2.12).

Las celdas fueron almacenadas en desecadores acondicionados con solución sobresaturada de cloruro de sodio (NaCl), logrando así una humedad relativa (RH) de 70 %. Se pesaron las celdas durante 10 días consecutivos, y la velocidad de transporte de vapor de agua (WVTR, g/s) se determinó como la pendiente de la curva de masa en función del tiempo dividido la superficie de la celda que atraviesa el vapor de agua ($S=0.00038 \text{ m}^2$). La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se calculó según:

$$WVP(g \text{ Pa}^{-1} s^{-1} m^{-1}) = \frac{WVTR}{P \cdot RH} \cdot d \quad (2.5)$$

donde d es el espesor de la película (m) y P es la presión de saturación del vapor de agua (3173 Pa).

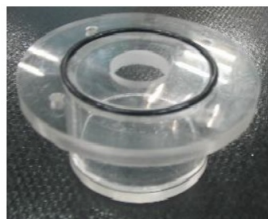


Figura 2.12: Celda de acrílico utilizada para los ensayos de determinación de permeabilidad al vapor de agua.

2.5.7 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto (θ) se utilizó para estimar la hidrofobicidad superficial de los films. Se utilizó un tensiómetro óptico Theta Flex (Biolin Scientific, Finlandia) para depositar gotas de $2 \mu\text{m}$ sobre los films.

2.5.8 Difracción por Rayos X (XRD)

Se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X mediante un difractómetro Panalytical modelo Empyrean, utilizando radiación de Cu ($K\text{-}\alpha$, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Las condiciones utilizadas en los ensayos fueron: rango (2θ de 5° a 35° , paso 0.026° , velocidad de escaneo $1.5^\circ/\text{min}$, modo detector scan, voltaje 40 kV y corriente 30 mA).

2.5.9 Desintegración en compostaje a temperatura ambiente

La norma para medir biodegradabilidad en “compostaje hogareño”. solicita que se realicen 4 diferentes ensayos. uno de ellos es el de desintegrabilidad en el compost. Para ello se siguió el protocolo reportado por Medina Jaramillo et al. (2016). Se pesaron muestras de película ($20\text{mm} \times 20\text{mm}$) y se enterraron a 1–2 cm de profundidad en bandejas de plástico que contenían compost orgánico elaborado con desechos vegetales (humedad relativa = 85 %), comprados en un mercado local (Buenos Aires, Argentina). Las bandejas de plástico se incubaron a temperatura ambiente en condiciones aeróbicas y se rociaron diariamente con 50 ml de agua. Luego, se recuperaron muestras de película a los 7, 14 y 21 días de la prueba de desintegración. El proceso de compostaje se evaluó mediante inspección visual de las películas enterradas: se recolectaron muestras y se fotografiaron periódicamente (Cerruti et al., 2011).

2.5.10 Rugosidad media

Se realizaron mediciones de la rugosidad media de los films utilizando un rugosímetro Surtronic 3+ (Taylor Hobson, Inglaterra). Se tomaron 10 mediciones en sentido longitudinal y transversal de los films, y se informó el promedio.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Análisis de la zeolita

3.1.1 Morfología de la zeolita y zeolitas modificadas

En la figura 3.1 se muestran las micrografías SEM de la zeolita de partida a diferentes aumentos.

Como se ve en la micrografía tomada a 10.000x, la zeolita se encuentra aglutinada, y con tamaños entre 1 a 10 micrones. En las imágenes a mayores aumentos se puede apreciar la estructura porosa característica de estos materiales.

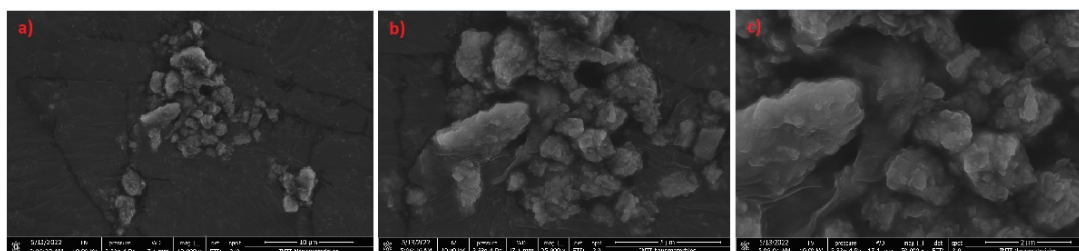


Figura 3.1: Imágenes tomadas con microscopio SEM de la zeolita de partida. a) 10.000x b) 25.000x c) 50.000x

En la figura 3.2 se muestran micrografías SEM de la zeolita tratada con ácido cítrico con los diferentes tratamientos térmicos explicados en la sección 2.

En la imagen a de la figura X, se indica con una flecha la presencia de un material amorfo que recubre la superficie de la zeolita. Lo mismo se ve en las imágenes b, e y f. Este material amorfo, probablemente ácido cítrico, genera aglomerados muy grandes y evita que la zeolita se encuentre bien distribuida. Por esta razón el tratamiento con ácido cítrico fue descartado para la fabricación de las películas.

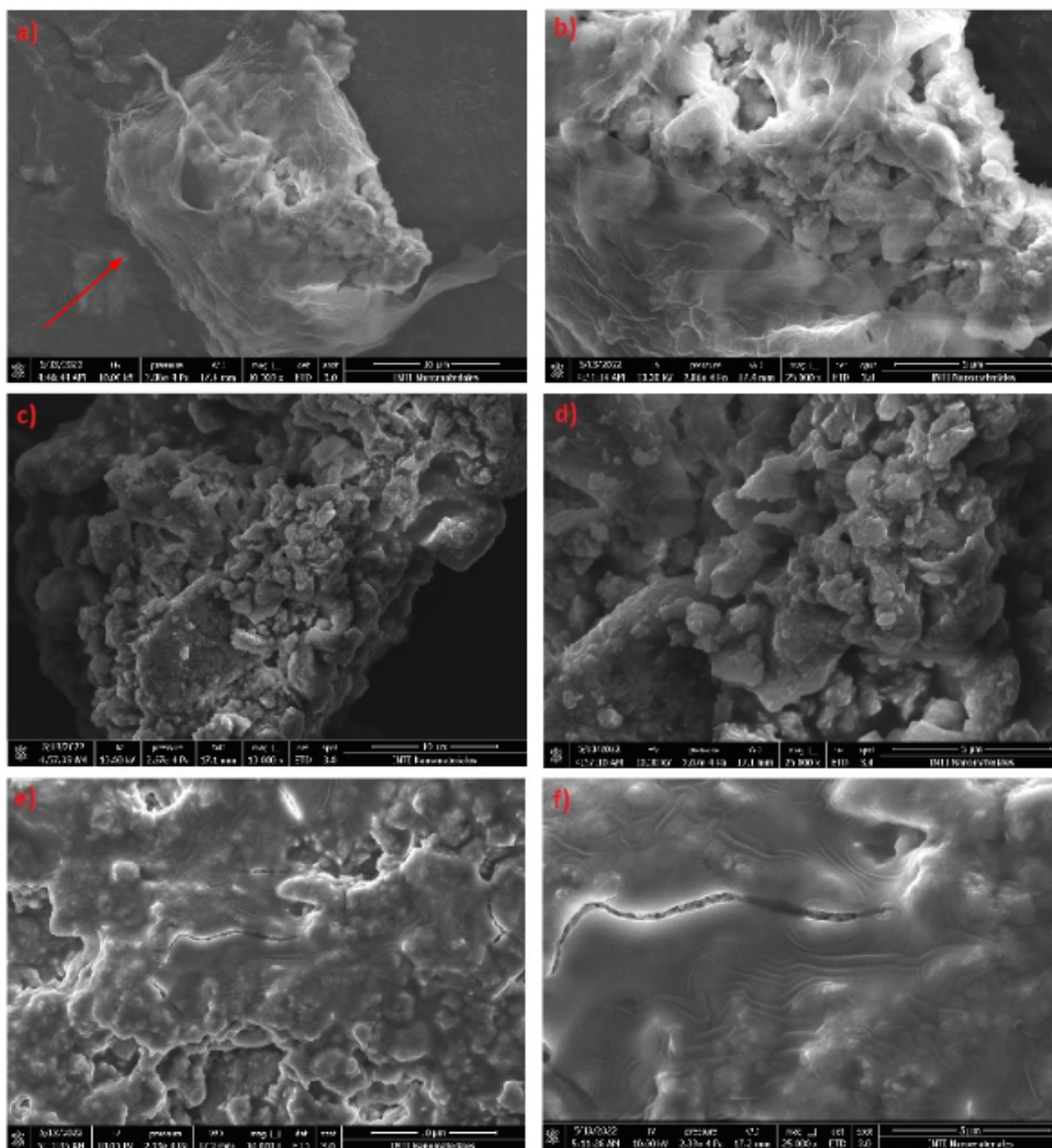


Figura 3.2: Imágenes tomadas con microscopio SEM de zeolita tratada con ácido cítrico y diferentes tratamientos térmicos. a) y b) secado a temperatura ambiente c) y d) secado a 130 °C e) y f) secado a 190 °C

3.1.2 Análisis espectroscópico por FTIR

En la figura 3.3 se muestran los espectros FTIR de la zeolita de partida y de las zeolitas con los diferentes tratamientos térmicos.

Se puede ver que en todos los casos hay un pico alrededor de los 1000 cm^{-1} , el cual está asociado a la vibración del enlace T-O-T (T = Al o Si) y a la relación Si/Al que tiene la zeolita [38].

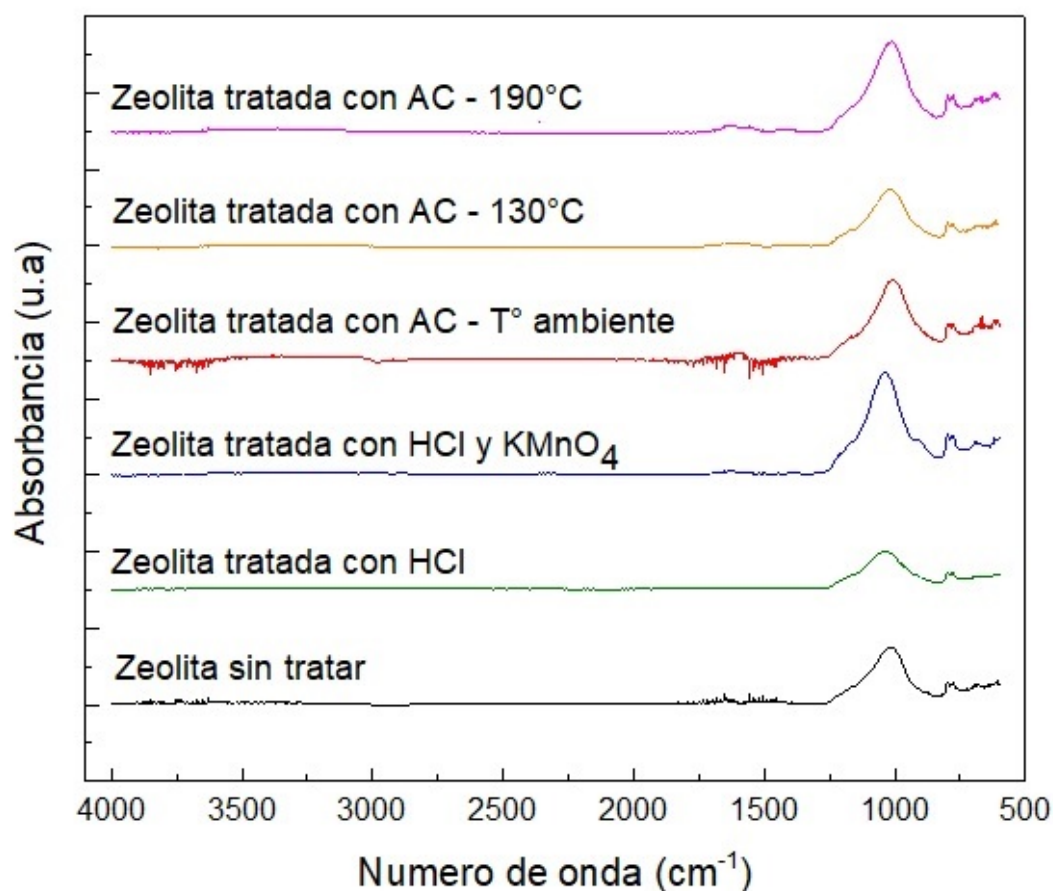


Figura 3.3: Espectro FTIR de las diferentes zeolitas.

3.1.3 Estructura cristalina por XRD

En la figura 3.4 se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) de la zeolita de partida y de la zeolita tratada químicamente con ácido clorhídrico y permanganato de potasio. En este caso no se realizó de la zeolita tratada con ácido cítrico ya que ese tratamiento fue descartado para la fecha de estos ensayos, como se discutió en la sección 3.1.1

Los espectros muestran que la zeolita tiene estructura cristalina y el patrón se identifica con los picos característicos de la clinoptilolita, reportado por [39]. Se pueden observar algunos cambios comparando el patrón de la zeolita sin tratar con las zeolitas tratadas químicamente. Por ejemplo, con los tratamientos desaparecen los picos ubicados en 5.85° y 29.4° , y disminuye la intensidad del pico en 9.7° . Por otro lado, para los picos ubicados en 13.5° y 26.6° , se observa un aumento de intensidad para el tratamiento con HCl que no se observa para el tratamiento con HCl y KMnO_4 . Finalmente, para el tratamiento con HCl y KMnO_4 aparece un pico en 25° , que sugiere que el KMnO_4 podría actuar como espaciador entre planos cristalinos; y en 27.8° la zeolita sin tratar y la zeolita tratada con HCl tienen un doble pico que en el caso de la zeolita tratada con KMnO_4 es un único pico.

A pesar de las diferencias mencionadas, se podría concluir que los tratamientos químicos no afectaron significativamente los principales parámetros de red ni el grado de cristalinidad de la zeolita.

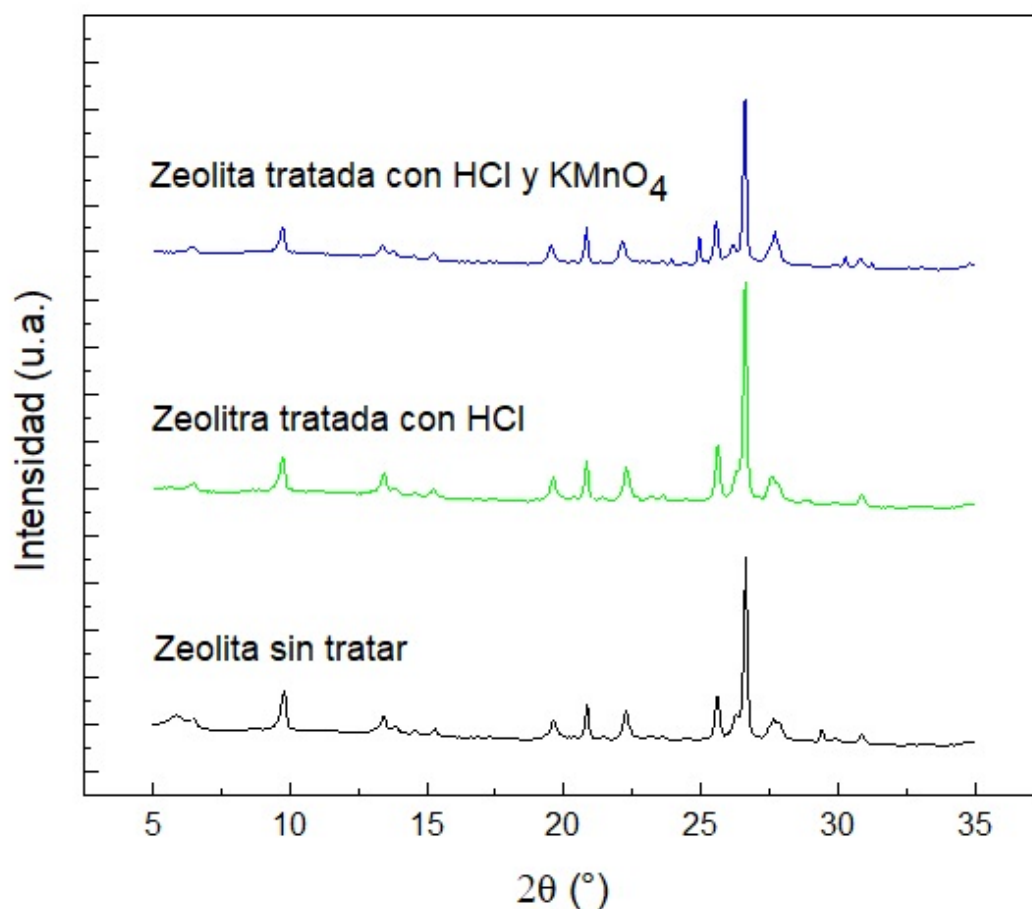


Figura 3.4: Espectro FTIR de las diferentes zeolitas.

3.2 Análisis de films obtenidos por extrusión seguido de termocompresión

A continuación se detallan los resultados y su análisis para las diferentes caracterizaciones realizadas sobre los films. Para facilitar la presentación y el entendimiento de los resultados, estos se separaron en dos secciones: efecto del porcentaje de zeolita (5 % y 10 %) y efecto del tratamiento con HCl y KMnO₄ para un mismo porcentaje de zeolita (10 %). Además, en cada sección se comparan las propiedades a los 7 días y a los 30 días de fabricados los films (excepto la morfología y biodegradabilidad), para evaluar el efecto de la retrogradación en las propiedades de los diferentes sistemas.

3.2.1 Efecto del porcentaje de zeolita (5 % p/p y 10 % p/p)

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones para la matriz de almidón (TPS) y los sistemas compuestos con zeolita al 5 % p/p respecto al almidón (Z5) y al 10 % p/p (Z10), a fin de comparar el efecto que tiene la proporción de la carga en las propiedades.

3.2.1.1 Morfología de los films de almidón y de los materiales compuestos almidón/zeolita

En la figura 3.5 se muestran las micrografías obtenidas en el microscopio SEM de la superficie de fractura criogénica para la matriz de almidón y los compuestos Z5 y Z10, a los 7 días de ser fabricadas las películas. En las micrografías correspondientes a la matriz (a y b) se puede apreciar una morfología homogénea, lisa, sin la presencia de poros, fisuras o gránulos de almidón, lo que indica una gelatinización completa del gránulo de almidón después de los procesos de extrusión y termocompresión.

En las micrografías correspondientes a los sistemas compuestos, se ven aglomerados de partículas disjuntas, homogéneamente distribuidos. En las micrografías e y h de los sistemas Z5 y Z10 respectivamente, se ve como las zeolitas están recubiertas por la matriz, indicando buena adherencia de las cargas a la matriz. En cuanto al tamaño de las cargas, se observaron partículas de zeolita del tamaño del micrón y aglomerados del orden de los 10 micrones. Debido a que las partículas con tamaño micrométrico podrían ser confundidas con gránulos de almidón (que tienen el mismo tamaño), se realizaron análisis de EDS sobre algunas partículas para evaluar su composición química. En la fig 3.6 se muestra uno de estos análisis. La presencia de silicio y aluminio confirma que las partículas analizadas eran zeolitas.

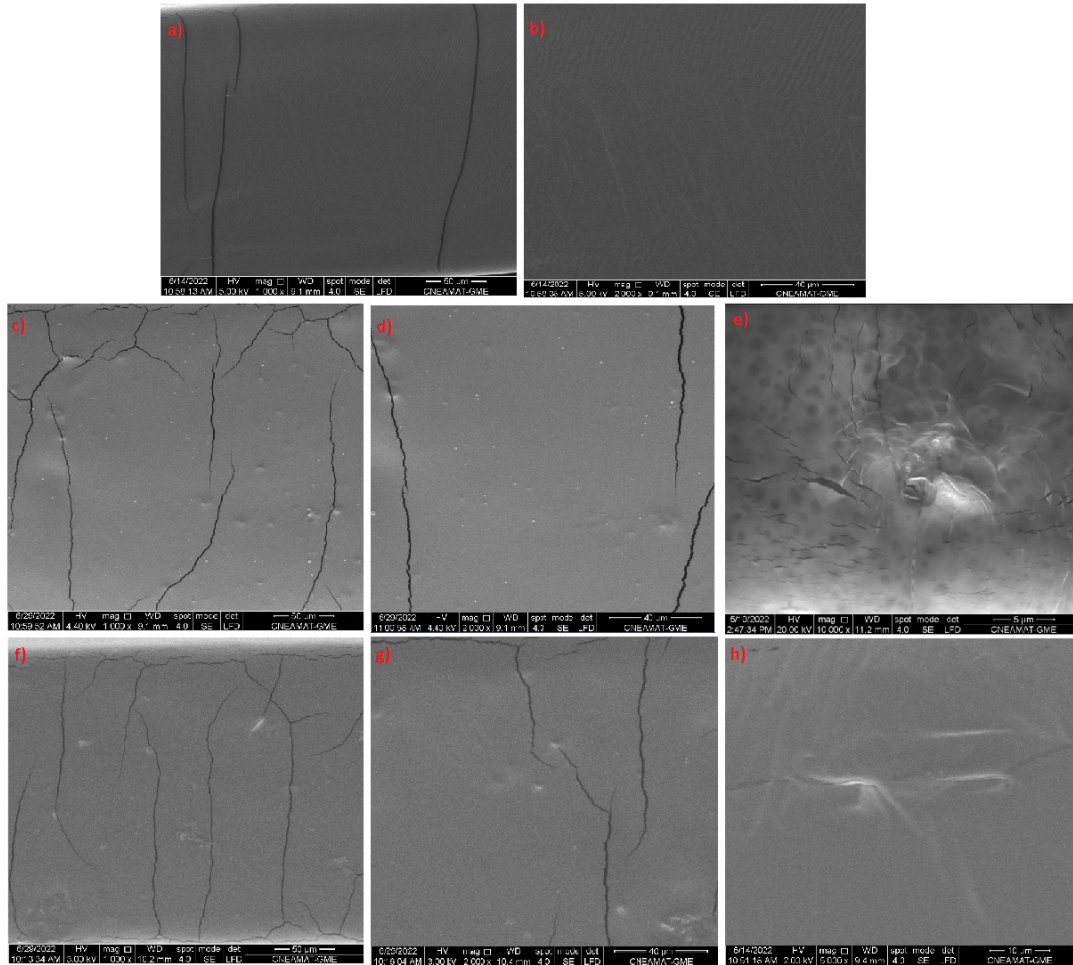


Figura 3.5: Micrografías obtenidas con microscopio SEM de superficie de fractura criogénica de la matriz: a y b; y de los sistemas Z5: c, d y e; y Z10: f, g y h.

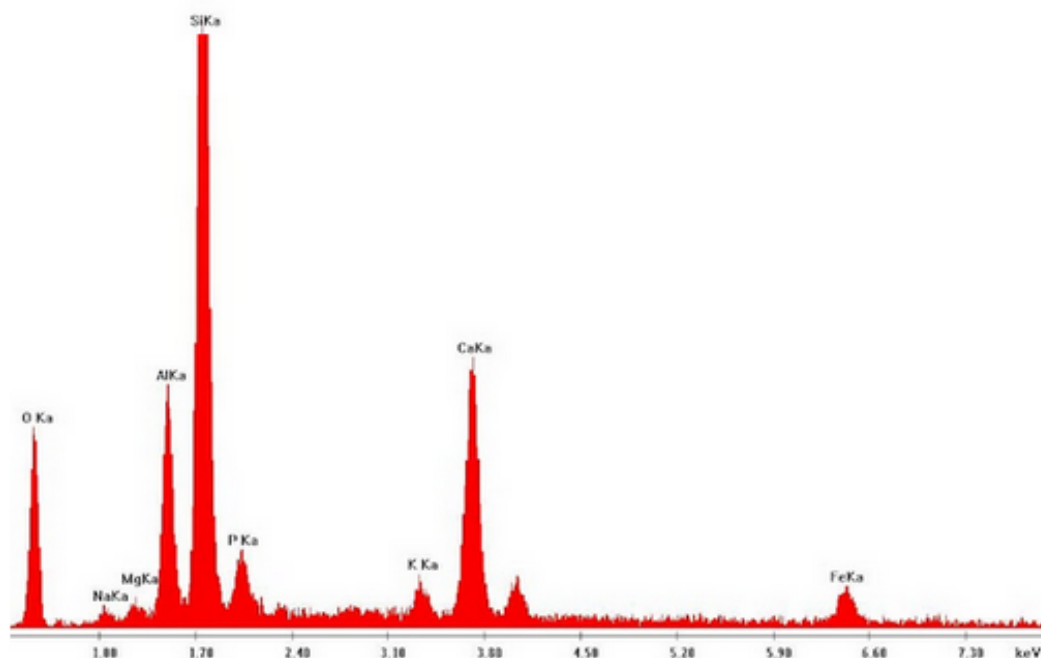


Figura 3.6: Analisis EDS de las particulas observadas en microscopio SEM

3.2.1.2 Análisis espectroscópico (FTIR y UV-vis)

En la figura 3.7 se muestran los espectros FTIR de la matriz y los sistemas compuestos, a los 7 y 30 días. Todos se normalizaron con respecto al pico de 1149 cm^{-1} del material matriz, que se espera que no cambie con la incorporación de aditivos [40].

Como se puede ver, no hay diferencias significativas entre los sistemas para un mismo tiempo de envejecimiento, ni entre los distintos tiempos para cada sistema. Los picos característicos de las películas a base de almidón se observaron en todos los films [22] y se describen a continuación:

- 3300 cm^{-1} corresponde a los grupos OH presentes en el almidón, glicerol, sorbitol, agua, ácido cítrico y zeolita tratada con cualquiera de los ácidos.
- 2885 y 2925 cm^{-1} corresponden a las uniones C-H de los grupos alquilo.
- 1650 cm^{-1} corresponde a la absorción de agua por el almidón.
- La región entre los $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de los enlaces C-OH, C-C y C-H en las cadenas laterales, y a la vibración del enlace C-O-C.

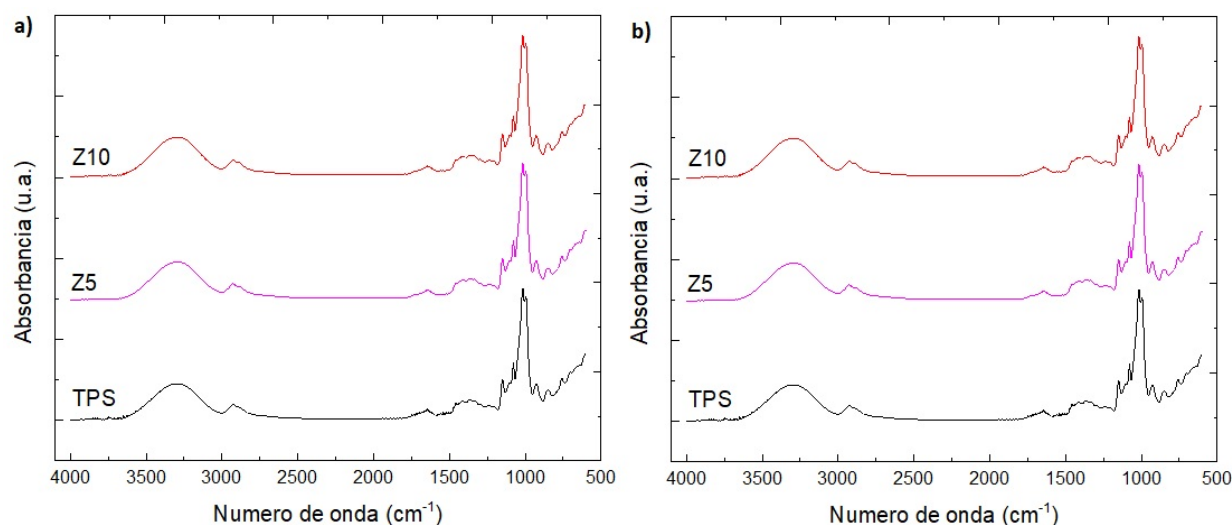


Figura 3.7: Espectros FTIR de la matriz de almidón y los sistemas compuestos, a) 7 días b) 30 días.

En la figura 3.8 se muestran los espectros de UV-vis de los diferentes sistemas, a los 7 y 30 días. Los films que contienen partículas dispersas que son más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente son transparentes, mientras que las más grandes dispersan la luz (scattering) y hacen que el material se vea opaco. [41] Todas las películas desarrolladas resultaron ser barrera a la luz UV ya que se observó una banda de absorción entre 250 y 325 nm. Comparando la matriz de almidón con los sistemas compuestos, se observa que el agregado de zeolita incrementa los valores de absorbancia en las zonas de la luz UV-B (280-315 nm) y una parte de la luz UV-C (200-280 nm) respecto al material matriz. Entre los 7 y los 30 días, todos los sistemas mostraron un aumento de la absorbancia, que se nota particularmente en la banda de absorción entre los 250 y 325 nm. El material compuesto con 10 % de carga resultó el más prometedor para proteger eficazmente la luz ultravioleta y ser utilizado como material de blindaje.

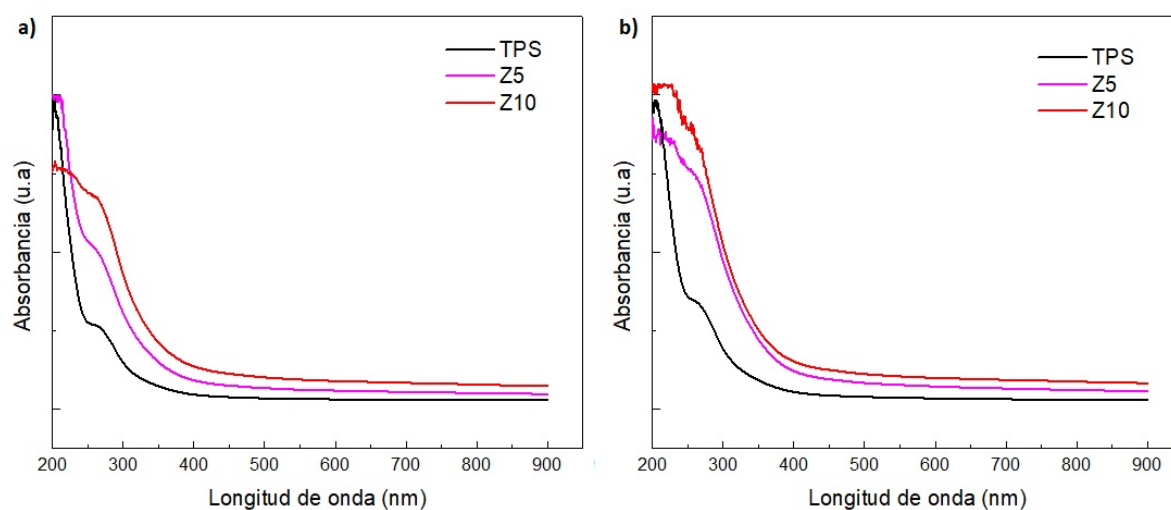


Figura 3.8: Espectros de absorbancia UV-vis para la matriz de almidón y los sistemas compuestos, a) 7 días b) 30 días.

La transparencia de las películas es relativamente importante cuando se trata de films para el envasado o recubrimiento de alimentos, ya que influye directamente en la aceptabilidad del consumidor [42]. Las transparencias de la matriz y de los compuestos, calculadas según la ecuación 2.2 de la sección 2.5.4, se muestran en la tabla 3.1. Los sistemas que contienen zeolita, independientemente de la carga, presentaron similar transparencia entre sí y una leve disminución respecto al TPS. La tendencia indica que al aumentar la carga de zeolita, la transparencia disminuye pero sin que perjudique notoriamente la transparencia de los films, siendo aptos para ser utilizados para envasado o recubrimiento de alimentos.

La transmitancia también es un indicativo de la compatibilidad de los componentes del sistema. Cuanto mejor sea la compatibilidad de los mismos en el material, mayor será la transmitancia de los compuestos [43]. Los altos valores de transparencia indican que los sistemas tienen buena compatibilidad entre sus componentes.

Tabla 3.1: Transparencias calculadas para la matriz de almidón y los sistemas compuestos

Sistema	Transparencias [± 0.5]	
	7 días	30 días
TPS	6.4	6.2
Z5	5.8	5.1
Z10	5.7	5.7

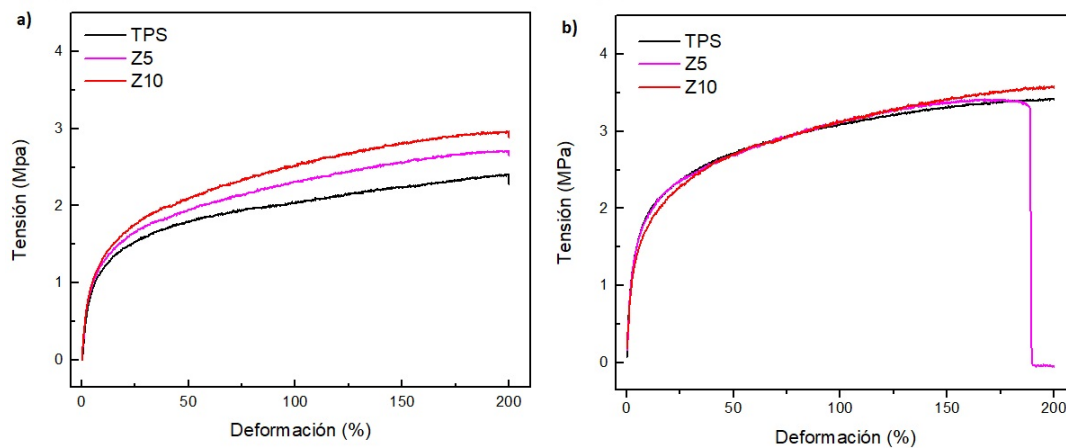
3.2.1.3 Propiedades mecánicas

En la figura 3.9 se muestran las curvas tensión-deformación de los sistemas estudiados y en la tabla 3.2 se resumen los valores característicos de las propiedades mecánicas.

Todos los films mostraron el comportamiento típico de las películas termoplásticas de almidón, que consiste de una deformación elástica lineal, elástica no lineal, seguida por una zona de deformación plástica.

Comparando los sistemas en las curvas a los 7 días (figura 3.9 a) se ve el comportamiento esperable: para cualquier deformación, la matriz presenta la menor tensión, seguida por el sistema Z5, mientras que el sistema Z10 presenta la mayor tensión.

En las curvas de los ensayos realizados a los 30 días, el módulo y la tensión de rotura aumentaron en todos los casos respecto a los 7 días. Sin embargo, el aumento fue más marcado en el caso de la matriz de almidón y mucho menos marcado con el agregado de zeolita, especialmente en el caso de Z10. Esto podría deberse a una disminución en la velocidad de retrogradación del almidón con el agregado de zeolita, sugiriendo que la carga podría contribuir con el retraso de la retrogradación de almidón en películas termoplásticas.

**Figura 3.9:** Curvas tensión deformación de la matriz de almidón y los sistemas compuestos, a) 7 días b) 30 días.**Tabla 3.2:** Módulo de Young (E), tensión máxima, tensión a deformación 115 % y 200 %, tensión a rotura y deformación a rotura de cada sistema.

	Sistema		Tensión ($\epsilon = 115\%$)	Tensión ($\epsilon = 200\%$)	Tensión de rotura	Deformación a la rotura (%)
7 días	TPS	29.5 ± 1.5	2.09 ± 0.02	2.35 ± 0.05	-	-
	Z5	34 ± 2	2.46 ± 0.07	2.8 ± 0.1	-	-
	Z10	35 ± 1	2.59 ± 0.03	2.93 ± 0.03	-	-
30 días	TPS	42 ± 3	3.14 ± 0.04	3.40 ± 0.05		
	Z5	43 ± 1	3.27 ± 0.05	-	3.37 ± 0.07	188 ± 1
	Z10	30 ± 6	3.1 ± 0.2	3.60 ± 0.05	-	-

3.2.1.4 Propiedades térmicas

En la figura 3.10 se muestran los resultados de los ensayos termogravimétricos realizados a 550°C y 850°C , para 7 días y para 30 días. Los ensayos a 550°C y 850°C para el mismo tiempo de envejecimiento se consideraron como dos muestras del mismo material desde el punto de vista de la degradación de un sistema dado. Nuevamente todos estos resultados deben pensarse como un primer estudio, a fin de, en una instancia posterior realizar un análisis detallado.

En todos los casos puede verse el comportamiento típico de degradación térmica de las películas de almidón. Él mismo ocurre en tres etapas [44]. La primera se ubica entre 50°C y 150°C y corresponde a la evaporación del agua. La segunda etapa es entre 150°C y 250°C y está relacionado con la degradación de la fase rica en plastificantes, mientras que la tercera y principal etapa de degradación ocurre entre los 250°C y los 340°C y se atribuye a la degradación de la fase rica en almidón.

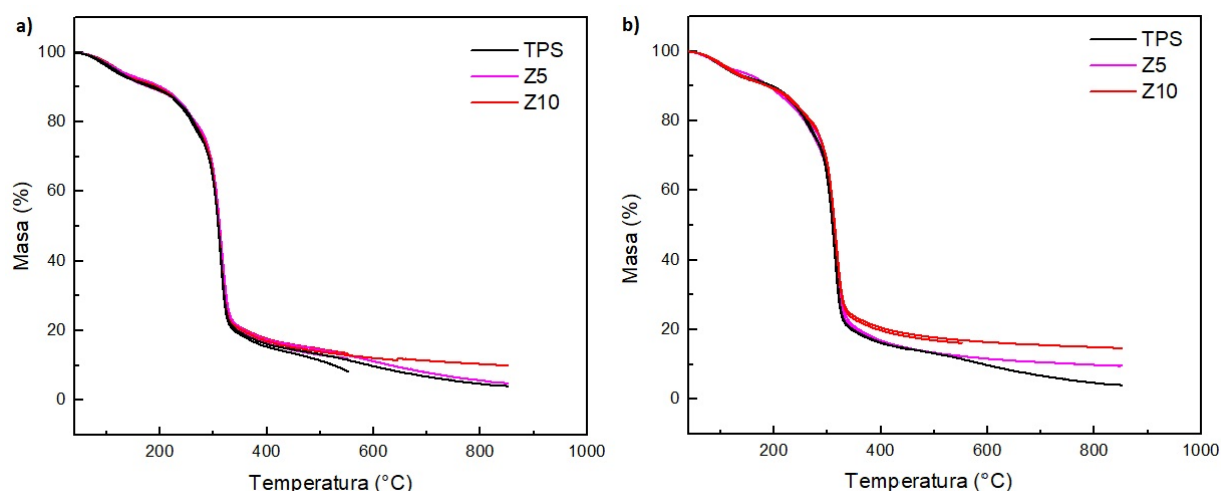


Figura 3.10: Curvas termogravimétricas de la matriz de almidón y los sistemas compuestos, a) 7 días b) 30 días.

En la figura 3.11 se muestran las derivadas de las curvas de la figura 3.10, a partir de la cual se obtienen las temperaturas de degradación de los distintos materiales, siendo está la temperatura a la que ocurre el pico endotérmico. Las temperaturas de degradación se resumen en la tabla 3.3. No se encontraron diferencias significativas entre los materiales compuestos y la matriz, indicando que el refuerzo con zeolita no incide en las propiedades térmicas del almidón.

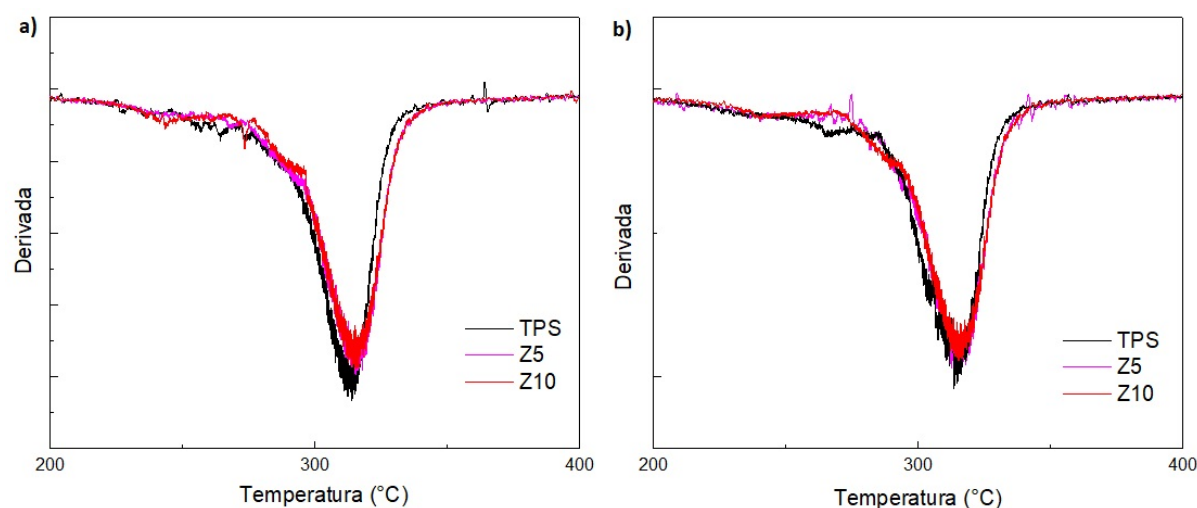


Figura 3.11: Derivadas de las curvas termogravimétricas de la figura 3.10. a) 7 días b) 30 días

Tabla 3.3: Resumen de las temperaturas de degradación obtenidas a partir de la figura 3.10.

Sistema	Temperatura de degradación a los 7 días (°C) $[\pm 1]$	Temperatura de degradación a los 30 días (°C) $[\pm 1]$
TPS	314	315
Z5	316	315
Z10	315	316

3.2.1.5 Susceptibilidad al agua

Contenido de humedad

En la tabla 3.4 se muestran los valores del contenido de humedad para la matriz de almidón y los sistemas compuestos

Los resultados muestran que si bien a los 7 días, los materiales compuestos parecen tener un leve incremento en el contenido de humedad, no hay diferencias significativas entre los valores obtenidos para los sistemas Z5 y Z10. Por otro lado, las muestras acondicionadas 30 días muestran una disminución en el contenido de humedad sin diferencias significativas entre el material matriz y el compuesto. La disminución en el contenido de humedad podría ser consecuencia de la retrogradación de los sistemas, ya que la recristalización induce la liberación de agua por la red.[25]

Tabla 3.4: Contenido de humedad calculados de la matriz de almidón y los materiales compuestos.

	Contenido humedad (%)	
Sistema	7 días	30 días
TPS	11.2 ± 0.2	11.5 ± 0.1
Z5	13 ± 1.0	11.7 ± 0.2
Z10	12.2 ± 0.4	11.8 ± 0.3

Solubilidad

En la tabla 3.5 se muestran los valores de solubilidad obtenidos para la matriz de almidón y los materiales compuestos

Se obtuvo que tanto para los 7 como para los 30 días, la solubilidad de la matriz de almidón fue similar a los sistemas compuestos. La solubilidad de todos los sistemas entre los 7 y 30 días tampoco mostró diferencias significativas.

Tabla 3.5: Solubilidades calculadas de la matriz de almidón y los materiales compuestos

	Solubilidad en agua (%)	
Sistema	7 días	30 días
TPS	36 ± 1	36 ± 1
Z5	34 ± 1	37 ± 1
Z10	34 ± 1	35 ± 1

Permeabilidad al vapor de agua

En la tabla 3.6 se muestran los valores calculados de permeabilidad al vapor de agua para la matriz de almidón y los materiales compuestos

Tanto a los 7 como a los 30 días se observa que la adición de zeolita mejora la permeabilidad de vapor de agua respecto a la matriz de almidón. Esto se asocia a que la zeolita genera un camino tortuoso para las moléculas de vapor de agua.

El aumento en WVP es otro indicio, además de las imágenes SEM, de que la incorporación de zeolita no generó fisuras en el material. En el caso en que si hubiera generado fisuras, se tendría que haber observado una disminución de WVP.

Comparando la permeabilidad en el tiempo, se observó una disminución en la matriz mientras que los sistemas con zeolita mostraron un aumento en la permeabilidad. El crecimiento de cristales en la matriz amorfa podría promover rupturas en las zonas amorfas que conducen a la formación de canales donde las moléculas de agua pueden difundirse más fácilmente. [25]

Tabla 3.6: Permeabilidad al vapor de agua de la matriz de almidón y los materiales compuestos

	WVP (g Pa ⁻¹ s ⁻¹ m ⁻¹ x10 ⁻¹⁰)	
Sistema	7 días	30 días
TPS	9.3 ± 0.5	7.3 ± 0.4
Z5	3.9 ± 0.2	5.5 ± 0.3
Z10	2.4 ± 0.1	4.5 ± 0.2

3.2.1.6 **Ángulo de contacto**

En la tabla 3.7 se muestran las mediciones de ángulo de contacto de la matriz y los sistemas. Hay varios factores que influyen en el ángulo de contacto, entre los cuales están la hidrofiliidad del sistema y la rugosidad de la superficie. Se observa que a los 7 días el ángulo de contacto de la matriz de almidón fue menor que el de los sistemas compuestos, lo cual es esperable ya que la carga reduce la hidrofiliidad del almidón y también aumenta la rugosidad de la superficie (ver sección 3.2.1.9). A los 30 días el ángulo de la matriz fue superior al de los compuestos pero con una diferencia muy pequeña que está dentro del margen de error de las mediciones. No se observaron diferencias apreciables entre los sistemas compuestos con distinta carga.

En la comparación entre 7 y 30 días se ve en todos los casos un aumento del ángulo de contacto. Esto nuevamente sugiere que durante el envejecimiento las películas sufren un cambio en la fracción cristalina.

Tabla 3.7: Ángulo de contacto de la matriz y de los sistemas compuestos a los 7 y 30 días.

Sistema	Ángulo (°)	
	7 días	30 días
TPS	49.6 ± 1.5	55 ± 1.2
Z5	53 ± 1	54 ± 2
Z10	52 ± 1.7	54 ± 1.5

3.2.1.7 **Estructura cristalina por XRD**

En la figura 3.12 se muestran los patrones de difracción de rayos X para la matriz de almidón y para los materiales compuestos a los 7 y a los 30 días.

El espectro correspondiente a la matriz de TPS muestra algunos picos, evidenciando que el material a los 7 días tiene cierto grado de cristalinidad. Se puede observar que con el agregado de zeolita aparecen picos que no se presentaban en la matriz, que se corresponden con los patrones de difracción de la zeolita (ver sección 3.1.3).

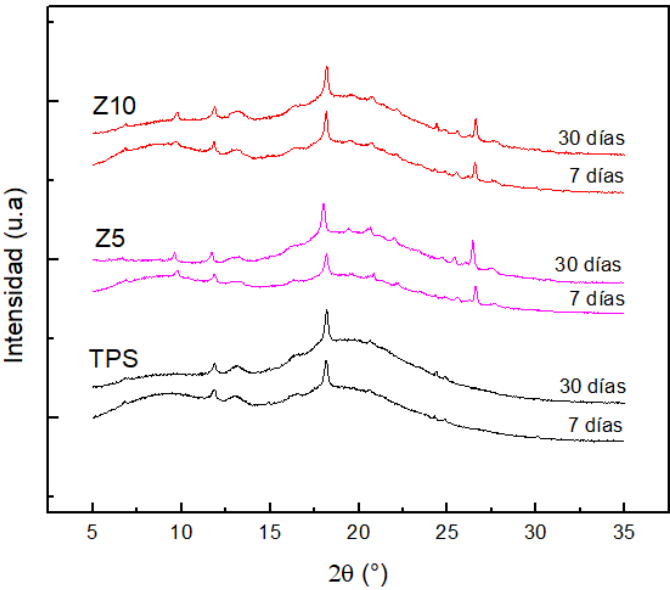


Figura 3.12: Patrones de difracción para la matriz de almidón y los sistemas compuestos.

3.2.1.8 **Desintegración en compostaje a temperatura ambiente**

En la figura 3.13 se muestran fotografías tomadas a los 7 y 14 días de muestras de films que fueron colocadas en compost vegetal. Se puede ver que ya a los 7 días ya comienza a verse signos de deterioro en todos los sistemas, especialmente en la matriz de almidón. El agregado de zeolita no afecta significativamente la degradación de las películas.

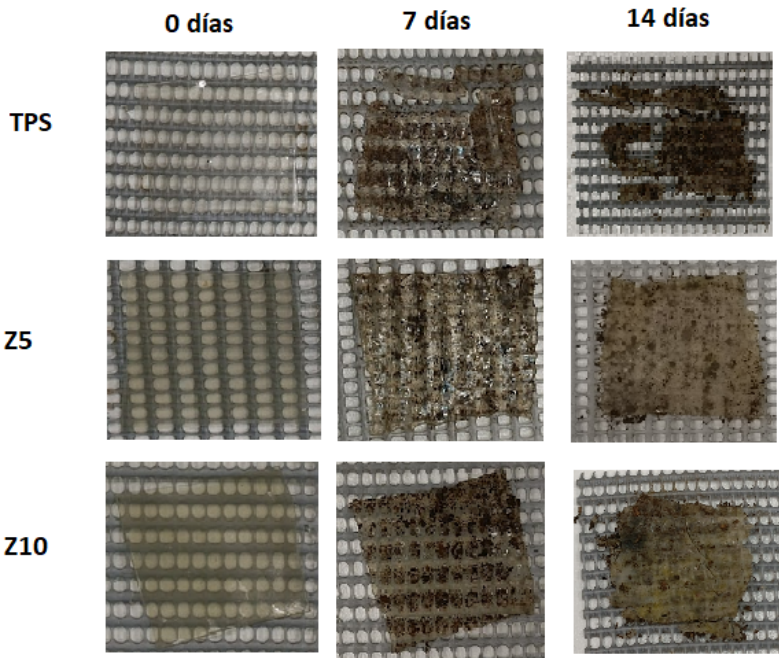


Figura 3.13: Apariencia macroscópica de la degradación en compost de la matriz de almidón y los sistemas compuestos.

3.2.1.9 **Rugosidad media**

En la tabla 3.8 se muestran los valores de rugosidad media medidos para la matriz y los sistemas compuestos. A los 7 días, se observó que la rugosidad en las muestras con zeolita aumenta, probablemente porque las cargas distorsionan el entorno donde se encuentran. En cambio a los 30 días, la rugosidad de la matriz de almidón resultó ser mucho mayor que en las muestras con zeolita. Por otra parte, el envejecimiento afectó mucho más la rugosidad de la película de almidón que la de los sistemas con zeolita.

Tabla 3.8: Rugosidad media de la matriz y los sistemas compuestos.

Sistema	Rugosidad media (um)	
	7 días	30 días
TPS	0.57 ± 0.04	1.2 ± 0.2
Z5	0.68 ± 0.06	0.93 ± 0.06
Z10	0.7 ± 0.1	0.71 ± 0.06

3.2.2 **Efecto tratamientos con HCl y KMNO₄ para un mismo porcentaje de zeolita (10 %)**

Si bien muchos de los resultados previamente mostrados sugerían que no había diferencias significativas entre 5 % y 10 % de zeolita, dado que ésta es la que actuará como contenedor del absorbente de etileno, conviene desarrollar los materiales con el mayor porcentaje. Por lo tanto, se decidió trabajar con una carga de zeolita del 10 %. En esta sección se presentan los resultados de las propiedades medidas al sistema matriz y a los sistemas compuestos al 10 % de zeolita, con y sin tratamiento químico (Z10, Z10-H y Z10-HK).

3.2.2.1 **Morfología de los films de almidón y de los materiales compuestos almidón/zeolita**

En las figuras 3.14 se muestran las micrografías SEM de la superficie de fractura criogénica de la matriz de almidón y los materiales compuestos. Como ya se había detallado en la sección 3.2.1.1, la zeolita sin tratamiento se aglomera aunque estos aglomerados se distribuyen homogéneamente. Los tratamientos realizados sobre la zeolita contribuyen a mejorar la dispersión (si bien se conservan algunos aglomerados) y la distribución de los mismos. El tratamiento con HCl genera aglomerados de tamaños mayores que el tratado con HCl y KMnO₄, y este último tratamiento conduce a mejoras en la adhesión de la zeolita a la matriz.

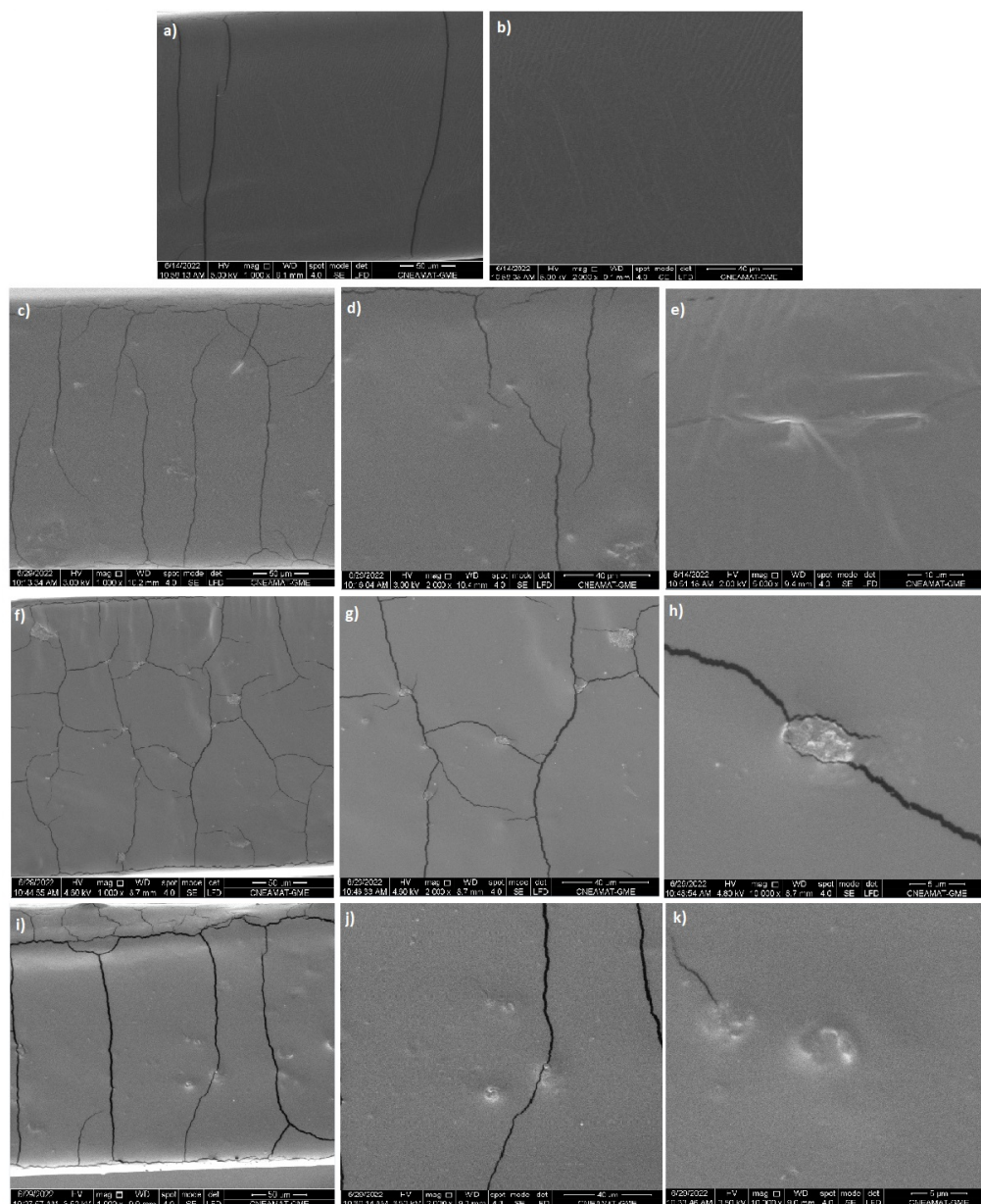


Figura 3.14: Micrografías obtenidas con microscopio SEM de superficie de fractura criogénica de la matriz: a y b; y de los sistemas Z10: c, d y e; Z10-H: f, g y h; y Z10-HK: i,j,k

3.2.2.2 Análisis espectroscópico (FTIR y UV-vis)

En la figura 3.15 se muestran los espectros FTIR de la matriz y los sistemas compuestos, a los 7 y 30 días. Todos se normalizaron con respecto al pico de 1149 cm^{-1} del material matriz, que se espera que no cambie con la incorporación de aditivos. [40]

Como se puede ver, no hay diferencias significativas entre los sistemas para un mismo tiempo de envejecimiento, ni entre los distintos tiempos para cada sistema. Los picos característicos de las películas de almidón son los mismos explicados en la sección 3.2.1.2.

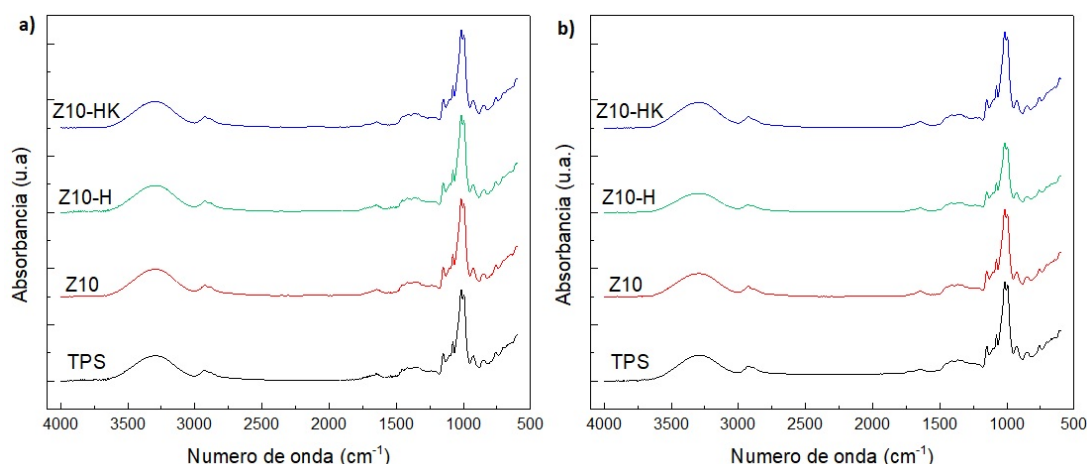


Figura 3.15: Espectros FTIR de la matriz y los sistemas compuestos, a) 7 días b) 30 días.

En la figura 3.16 se muestran los espectros de UV visible de los diferentes sistemas, a los 7 y 30 días. Nuevamente, todas las películas desarrolladas resultaron ser barrera a la luz UV debido a la banda de absorción que se observa entre 250 y 325 nm. Para un mismo tiempo de envejecimiento, tanto a los 7 como a los 30 días, no hubo diferencias significativas entre los materiales compuestos al 10 %, por lo que se puede concluir que el tratamiento químico no incide en esta propiedad. Entre los 7 y los 30 días, los sistemas sin tratar químicamente (TPS y Z10) mostraron un aumento en la absorbancia entre los 250 y 325 nm, mientras que los sistemas tratados químicamente se mantuvieron constantes.

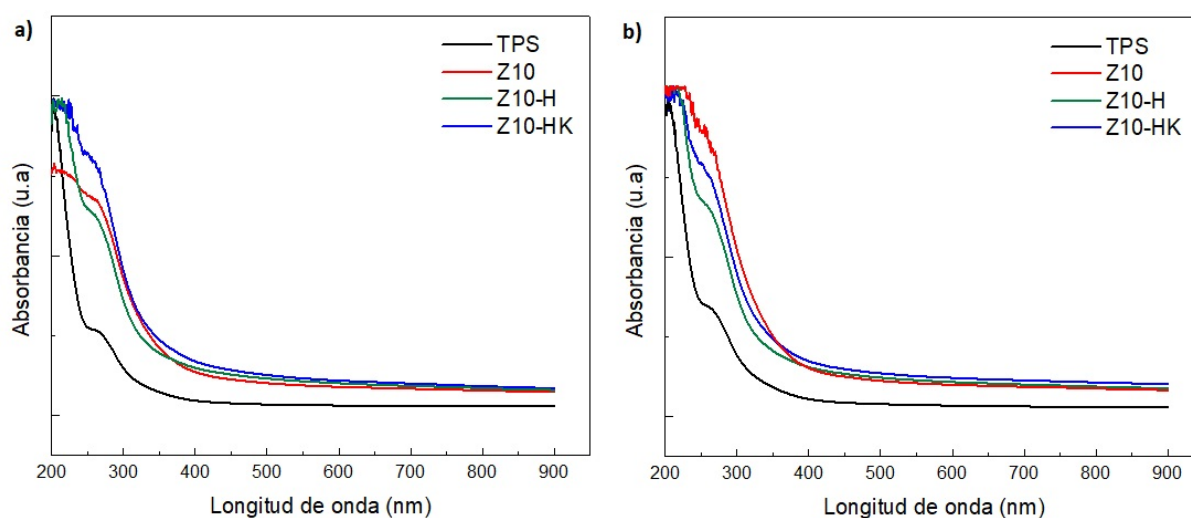


Figura 3.16: Espectros de absorbancia UV-vis para la matriz de almidón y los diferentes compuestos, a) 7 días b) 30 días.

La transparencia determinada según la ecuación 2.2 se muestra en la tabla 3.9 para todos los films desarrollados. Nuevamente se encontraron comportamientos distintos entre los sistemas sin tratar y los tratados químicamente. Tanto la matriz de almidón como el sistema Z10 mantuvieron el mismo grado de transparencia entre los 7 y los 30 días, mientras que en los sistemas Z10-H y Z10-HK se observó un incremento del grado de transparencia de alrededor del 10 %. Los altos valores de transparencia indican que los sistemas tienen buena compatibilidad entre los componentes constituyentes, según lo explicado en la sección 3.2.1.2.

Tabla 3.9: Transparencias calculadas para los sistemas TPS, Z5 y Z10.

Sistema	Transparencias [± 0.5]	
	7 días	30 días
TPS	6.5	6.2
Z10	5.7	5.7
Z10-H	5.5	6.1
Z10-HK	5.6	6.4

3.2.2.3 Propiedades mecánicas

En la figura 3.17 se muestran las curvas de tensión de deformación obtenidas para la matriz de almidón y los sistemas compuestos, y en la tabla X se resumen los valores característicos de las propiedades mecánicas.

Igual que en la sección 3.2.1.3, todos los sistemas mostraron un comportamiento elástico lineal seguido por un comportamiento elástico no lineal y finalmente por una zona de deformación plástica.

Para los ensayos a los 7 días, al igual que lo observado en la sección 3.2.1.3 el agregado de zeolita a la matriz de almidón en todos los casos generó mayor tensión (para iguales deformaciones) y un aumento en el módulo de young. En la curva Z10-HK se ve cómo a partir del 125 % de deformación, la curva de tensión empieza a disminuir. Esto probablemente se deba al hecho de que las fisuras que se generaron durante el ensayo no podían propagarse libremente por la presencia de la zeolita. Estos resultados sugieren que el tratamiento químico de HCl y KMnO_4 mejora la adherencia entre la carga y la matriz y de esta manera permite que las zeolitas actúen mejor como refuerzo. Esta idea se ve reforzada por el hecho de que los sistemas tratados químicamente presentaron mayor módulo que el sistema Z10, y también con lo observado en las micrografías SEM de la sección 3.2.2.1. En el caso de los ensayos de Z10-H, la falla se produjo mucho más rápidamente que en el caso Z10-HK, lo cual indicaría una peor adhesión entre el refuerzo y la matriz.

Analizando los ensayos realizados a los 30 días, se puede notar un incremento muy importante en la resistencia de la matriz, posiblemente por efecto de la retrogradación. En cambio, para los sistemas con zeolita el incremento es mucho menor (caso Z10) o incluso hubo una disminución (caso Z10-H y Z10-HK). Esto, tal como se discutió en la sección, podría ser evidencia de que la zeolita retrasa o impide la retrogradación del almidón. En cuanto a la disminución observada en los sistemas Z10-H y Z10-HK, ambos resultaron tener un carácter muy hidrofílico, como se discutirá en las secciones siguientes. Esto hace que sean muy sensibles a absorber humedad, y dado que el agua que incorporan actúa como plastificante, se ven disminuidas sus propiedades de módulo de Young y resistencia mecánica.

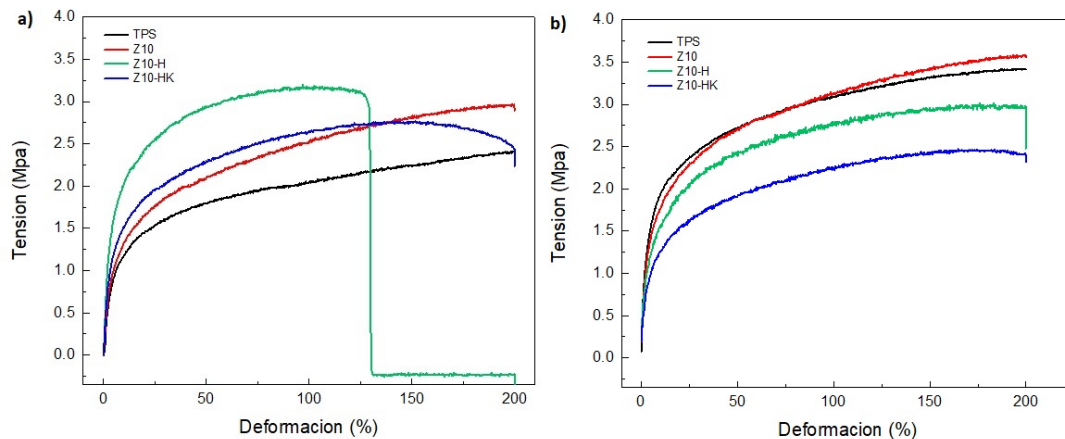
**Figura 3.17:** Curvas tensión deformación para la matriz de almidón y los materiales compuestos a) 7 días b) 30 días

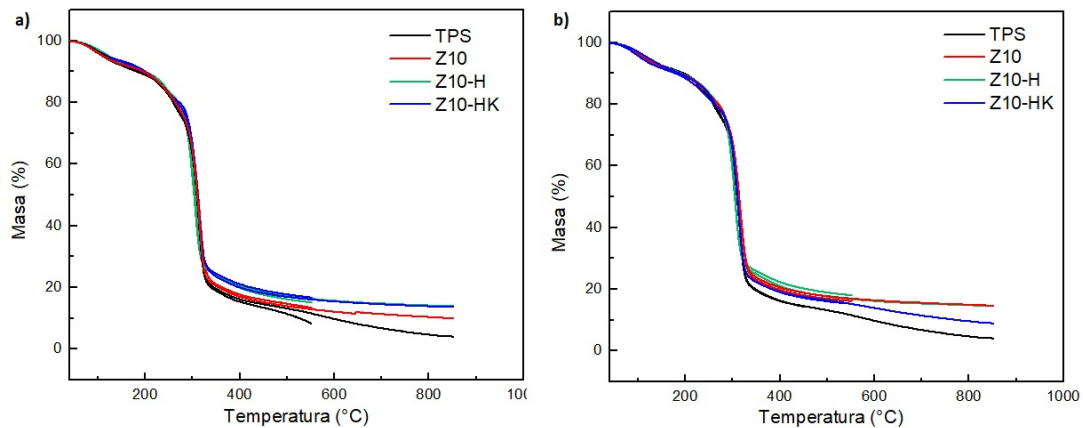
Tabla 3.10: Módulo de Young (E), tensión máxima, tensión a deformación 115 % y 200 %, tensión a rotura y deformación a rotura de cada sistema.

	Sistema		Tensión ($\epsilon = 115\%$)	Tensión ($\epsilon = 200\%$)	Tensión de rotura	Deformación a la rotura (%)
7 días	TPS	29.5 ± 1.5	2.09 ± 0.02	2.35 ± 0.05	-	-
	Z10	35 ± 1	2.59 ± 0.03	2.93 ± 0.03	-	-
	Z10-H	56 ± 5	3.3 ± 0.2	-	3.2 ± 0.2	125 ± 25
	Z10-HK	39 ± 1	2.6 ± 0.1	-	2.4 ± 0.1	191 ± 13
30 días	TPS	42 ± 3	3.14 ± 0.04	3.40 ± 0.05	-	-
	Z10	30 ± 6	3.1 ± 0.2	3.60 ± 0.05	-	-
	Z10-H	30 ± 5	2.8 ± 0.2	2.8 ± 0.2	-	-
	Z10-HK	19 ± 4	2.2 ± 0.2	2.4 ± 0.1	-	-

3.2.2.4 Propiedades térmicas

En la figura 3.18 se muestran los resultados de los ensayos termogravimétricos realizados a 550 °C y 850 °C, para 7 días y para 30 días. Los ensayos a 550 °C y 850 °C para el mismo tiempo de envejecimiento se consideraron como dos muestras del mismo material desde el punto de vista de la degradación de un sistema dado. Nuevamente todos estos resultados deben pensarse como un primer estudio, a fin de, en una instancia posterior realizar un análisis detallado.

Tal cual se explicó en la sección 3.2.1.4, se ven las tres transiciones típicas de las películas de almidón.

**Figura 3.18:** Curvas termogravimétricas de la matriz de almidón y los materiales compuestos, a) 7 días b) 30 días.

En la figura 3.19 se muestran las derivadas de las curvas de la figura 3.18, a partir de la cual se obtienen las temperaturas de degradación de los materiales, que se resumen en la tabla 3.11.

La temperatura de degradación de los sistemas con zeolita tratados químicamente fueron menores que la del sistema con zeolita sin tratar e incluso menor que la de la matriz, indicando que los tratamientos químicos realizados produjeron una disminución en la estabilidad térmica de las películas. El efecto es más marcado para el sistema Z10-H, posiblemente debido a una peor transferencia térmica entre la matriz y el refuerzo. Esto, en acuerdo con lo observado en las propiedades mecánicas, puede deberse a que el sistema Z10-H tiene una adhesión menos efectiva que el sistema Z10-HK.

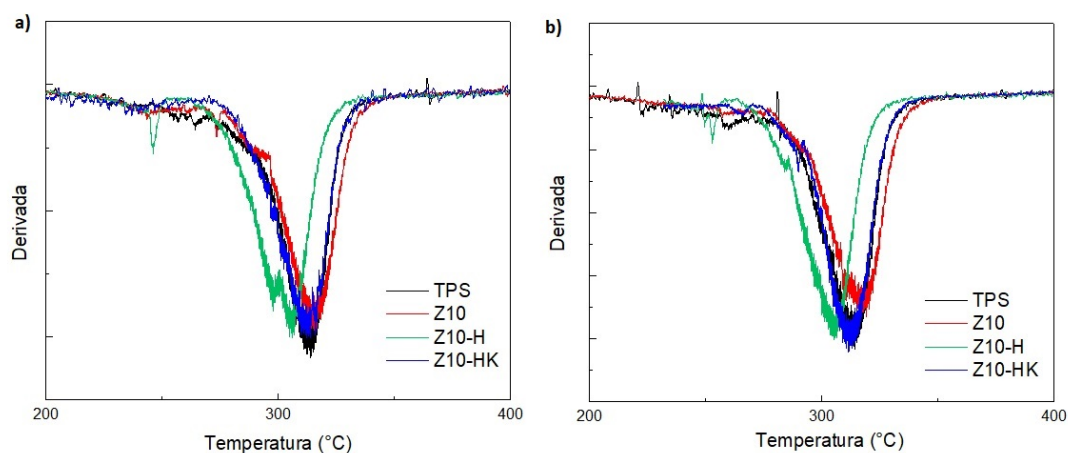


Figura 3.19: Derivadas de las curvas termogravimétricas de la figura 3.18.

Tabla 3.11: Resumen de las temperaturas de degradación obtenidas a partir de la figura 3.18.

Sistema	Temperatura de degradación a los 7 días (°C) [± 1]	Temperatura de degradación a los 30 días (°C) [± 1]
TPS	314	314
Z10	315	316
Z10-H	305	306
Z10-HK	312	312

3.2.2.5 Susceptibilidad al agua

Contenido de humedad

En la tabla 3.12 se muestran los valores del contenido de humedad para la matriz de almidón y los sistemas compuestos. No se observaron diferencias significativas en los sistemas entre los 7 y 30 días. Los sistemas tratados químicamente mostraron una leve tendencia a aumentar su contenido de humedad. Esto puede ser producto de que el tratamiento químico los vuelva materiales más hidrofílicos, como se discutirá en la sección 3.2.2.6.

Tabla 3.12: Contenidos de humedad calculados para la matriz de almidón y los materiales compuestos.

Sistema	Contenido humedad (%)	
	7 días	30 días
TPS	11.2 ± 0.2	11.5 ± 0.1
Z10	12.2 ± 0.4	11.8 ± 0.3
Z10-H	12.7 ± 0.3	13.1 ± 0.4
Z10-HK	12.5 ± 0.3	12.9 ± 0.1

Solubilidad

En la tabla 3.13 se muestran los valores del contenido de humedad para la matriz de almidón y los sistemas compuestos. Entre los ensayos realizados a los 7 y 30 días no se observaron diferencias significativas. En la comparación entre los sistemas, independientemente del tiempo de almacenamiento, se ve un incremento de la solubilidad en agua para los sistemas tratados químicamente, que refuerza la hipótesis mencionada en la sección anterior.

Tabla 3.13: Solubilidad en agua calculadas para la matriz de almidón y los materiales compuestos.

Sistema	Solubilidad en agua (%)	
	7 días	30 días
TPS	36 ± 1	36 ± 1
Z10	34 ± 1	35 ± 1
Z10-H	40 ± 3	41 ± 3
Z10-HK	12.5 ± 0.3	12.9 ± 0.1

Permeabilidad al vapo de agua

En la tabla 3.14 se muestran los valores calculados de permeabilidad al vapor de agua para la matriz de almidón, y los sistemas Z10 y Z10-HK. A la fecha no se pudo contar con la medición del sistema Z10-H.

Como se discutió en la sección 3.2.1.5, los resultados de tabla X muestran la enorme importancia del agregado de zeolita en la generación del camino tortuoso y así en la mejora observada en la permeación al vapor de agua. Sin embargo, esta mejora no parece ser dependiente del tratamiento químico realizado a la zeolita y el porcentaje de mejora, respecto del material TPS, decrece con el tiempo de almacenamiento posiblemente como consecuencia del fenómeno de retrogradación en el almidón.

Tabla 3.14: Permeabilidad al vapor de agua calculadas para la matriz de almidón y los materiales compuestos.

	WVP (g Pa ⁻¹ s ⁻¹ m ⁻¹ x10 ⁻¹⁰)	
Sistema	7 días	30 días
TPS	9.3 ± 0.5	7.3 ± 0.4
Z10	2.4 ± 0.1	4.5 ± 0.2
Z10-HK	2.4 ± 0.1	4 ± 0.2
Z10-HK	12.5 ± 0.3	12.9 ± 0.1

3.2.2.6 Ángulo de contacto

En la tabla X se muestran las mediciones de ángulo de contacto de la matriz y los sistemas. Se observa que tanto a los 7 como a los 30 días el ángulo de contacto de los materiales compuestos a los cuales se les hizo tratamiento químico es menor que para los sistemas sin tratar, tanto la matriz de almidón como el sistema Z10. Estos resultados sugieren que los tratamientos químicos realizados aumentaron la hidrofiliidad de la zeolita, y por lo tanto, de las películas de almidón. Está hipótesis se ve reforzada por lo observado en el contenido de humedad y en la solubilidad en agua. En la comparación entre 7 y 30 días se ve en todos los casos un aumento del ángulo de contacto. Esto nuevamente sugiere que durante el envejecimiento las películas sufren un cambio en la fracción cristalina.

Tabla 3.15: Ángulo de contacto de la matriz y de los sistemas compuestos a los 7 y 30 días.

	Ángulo (°)	
Sistema	7 días	30 días
TPS	50 ± 1	55 ± 1
Z10	52 ± 2	54 ± 2
Z10-H	47 ± 1	52 ± 1
Z10-HK	47 ± 2	51 ± 1

3.2.2.7 Estructura cristalina por XRD

En la figura 3.20 se muestran los patrones de difracción de rayos X para la matriz de almidón y para los materiales compuestos a los 7 y a los 30 días.

Al igual que lo visto en la sección 3.2.1.7, se nota el aumento de cristalinidad en los sistemas con zeolita respecto a la matriz. En cuanto a los sistemas con zeolita, se ve que los espectros correspondientes a los sistemas con tratamiento químico presentan más picos que el sistema sin tratar, indicando un mayor grado de cristalinidad. Además, no hay cambios significativos entre los 7 y los 30 días, reforzando la teoría de que se retrasa el fenómeno de retrogradación.

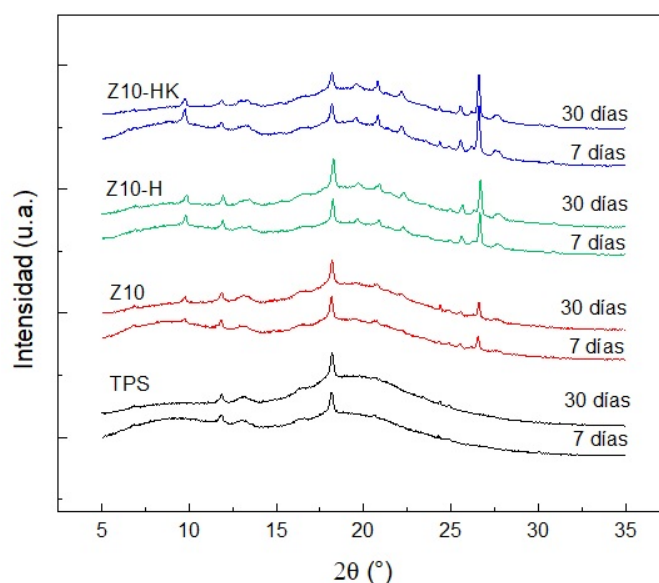


Figura 3.20: Patrones de difracción para la matriz de almidón y los sistemas compuestos.

3.2.2.8 Desintegración en compostaje a temperatura ambiente

En la figura X se muestran fotografías tomadas a los 7 y 14 días de muestras de films que fueron colocadas en compost vegetal. Al igual que lo visto en la sección 3.2.1.8 se puede ver que ya a los 7 días ya comienza a verse signos de deterioro en todos los sistemas. En la comparación de los sistemas con zeolita tratados químicamente con el sistema Z10, se puede notar un mayor grado de desintegración. Esto puede deberse al carácter hidrofílico de estos sistemas, previamente discutido, que favorece la difusión de agua dentro de la muestra polimérica. Esto provoca un mayor ataque de los microorganismos, mejorando la degradación.

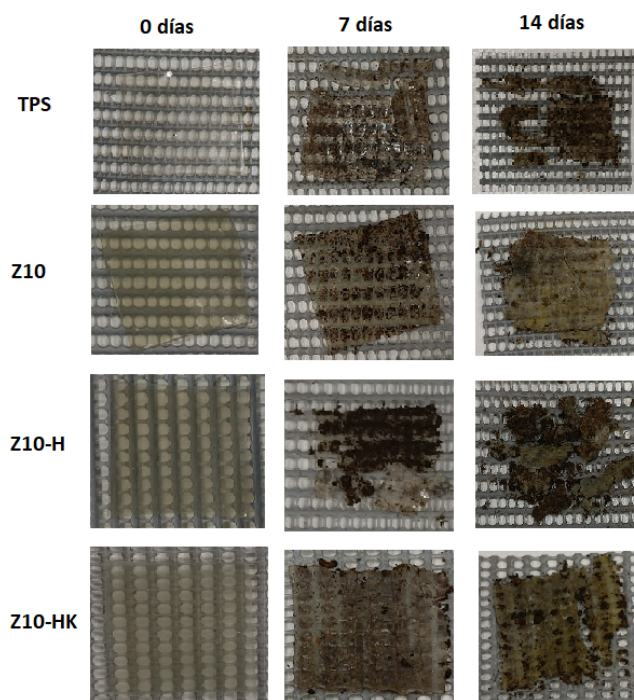


Figura 3.21: Apariencia macroscópica de la degradación en compost de la matriz de almidón y los sistemas compuestos.

3.2.2.9 Rugosidad media

En la tabla 3.16 se muestran los valores de rugosidad media medidos para la matriz y los sistemas compuestos.

Como se mencionó en la sección 3.2.1.9, a los 7 días los sistemas con zeolita (exceptuando el sistema Z10-H) mostraron un aumento en la rugosidad medida, por efecto de la distorsión que genera la carga. A los 30 días los sistemas compuestos tratados químicamente presentaron un aumento importante en la rugosidad, tal como se describió previamente para el sistema matriz.

Tabla 3.16: Rugosidad media de la matriz y los sistemas compuestos.

Sistema	Rugosidad media (μm)	
	7 días	30 días
TPS	0.57 ± 0.04	1.2 ± 0.2
Z10	0.7 ± 0.1	0.71 ± 0.06
Z10-H	0.49 ± 0.04	1.1 ± 0.1
Z10-HK	0.68 ± 0.08	1.0 ± 0.1

Capítulo 4

Conclusiones y trabajos a futuro

4.1 Conclusiones

Se fabricaron películas de almidón biodegradables utilizando zeolita como refuerzo mediante el proceso de extrusión seguido por termo-compresión, un método energéticamente eficiente y escalable a una producción de nivel industrial.

La inclusión de zeolita en las mezclas no perjudicó el proceso de extrusión desde el punto de vista de que se lograron obtener materiales sin la presencia de granos de almidón sin gelatinizar, poros o fisuras.

Se probaron dos proporciones de carga diferentes, 5 % p/p y 10 % p/p. No se observaron grandes diferencias en las propiedades entre los sistemas. Como esta investigación está orientada a utilizar la zeolita, además de refuerzo para el almidón, como adsorbente de permanganato de potasio, se decidió continuar el proceso utilizando 10 % p/p de carga.

Se probaron distintos tratamientos químicos a fin de mejorar las propiedades de adsorción de la zeolita y la adhesión con la matriz de almidón. El tratamiento con ácido cítrico a distintas temperaturas generó aglomerados muy grandes, por lo que fue descartado. El tratamiento con ácido clorhídrico y permanganato de potasio contribuyó a mejorar la dispersión y distribución.

Tanto el tratamiento con ácido clorhídrico como el tratamiento con ácido clorhídrico y permanganato de potasio mostraron las mejores propiedades mecánicas, logrando incrementar el módulo de young, la resistencia mecánica y manteniendo deformaciones a rotura superiores a 120 %. Sin embargo, aumentaron el carácter hidrofílico de las películas, según lo analizado a través de las mediciones de ángulo de contacto, contenido de humedad y solubilidad. Esto aumenta la sensibilidad a absorber agua por parte de las películas, lo cual puede afectar sus propiedades mecánicas en el tiempo.

Además desde el punto de vista de las propiedades de transporte, el agregado de zeolita disminuyó significativamente la permeabilidad al vapor de agua en todos los casos, respecto del material matriz.

La desintegración de las películas en el compost no se vio afectada significativamente con el agregado de zeolita. En el caso de las zeolitas tratadas químicamente, dado su carácter hidrofílico, mostraron una fuerte tendencia a la degradación en compost vegetal.

La zeolita no perjudicó notoriamente la transparencia de los films, siendo aptos para ser utilizados para envasado o recubrimiento de alimentos.

Como conclusión final, se logró obtener un material compuesto de matriz biobasada y biodegradable, a través de una técnica de procesamiento eficiente y escalable a producción industrial, utilizando zeolita como refuerzo y adsorbente de permanganato de potasio. De esta manera se lograron mejoras respecto a las principales desventajas de las películas de almidón, las propiedades mecánicas y de transporte de vapor de agua, sin afectar su capacidad de degradación ni su transparencia, convirtiéndolo en un material muy prometedor para reducir el impacto ambiental y ser utilizado en la industria de alimentos.

4.2 Trabajos a futuro

A continuación se enlistan una serie de sugerencias a tener en cuenta para continuar con esta línea de investigación:

- Reducir el tamaño de las zeolitas utilizadas a un tamaño nanométrico y tener una caracterización completa de las mismas (medición del área superficial, tamaño de los poros y capacidad de adsorción, entre otras).
- Contar con etileno para comprobar el efecto de oxidación del permanganato de potasio.
- Optimizar el método de adsorción de permanganato de potasio en la zeolita y desarrollar un método para cuantificar la adsorción.
- Optimizar la incorporación de zeolita a la matriz de almidón, a fin de obtener mejor distribución y dispersión.
- Optimizar la técnica de obtención de films por calandrado, ya que permitiría incrementar más la producción del proceso de fabricación.
- Modificar la composición de las zeolitas y/o de la matriz a fin de conseguir un material menos hidrofílico que se vea menos afectado por la humedad.
- Dada la alta reactividad del permanganato de potasio y los problemas que esto trae durante el procesamiento del material, sería una buena posibilidad considerar reemplazarlo por otro agente oxidante de etileno como TiO_2 , Ag, etc. Para tener un mejor ensayo de degradabilidad, sería mejor medir el dióxido de carbono liberado durante su descomposición.
- Optimizar el proceso de impregnación de la zeolita para que sea apto industrial, el método utilizado es muy lento y con poco rendimiento. Una posibilidad sería utilizar zeolita que ya esté impregnada.

Bibliografía

- [1] Asgher, Qamar, Bilal, Iqbal (2020). Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109625>
- [2] Nechita, Iana-Roman (2020). Review on Polysaccharides Used in Coatings for Food Packaging Papers. *Coatings*. doi:10.3390/coatings10060566
- [3] Flores, Famá, Rojas, Goyanes, Gerschenson (2007). Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. *Food Research International*. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.02.004>
- [4] Seligra, Jaramillo, Fama, Goyanes. Biodegradable and non-retrogradable eco -films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent (2016). *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.041>
- [5] Seligra, Guz, Ochoa-Yepes, Goyanes, Famá (2017). Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. *LWT*. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.06.027>
- [6] Ochoa-Yepes, Di Goglio, Goyanes, Mauri, Famá (2019). Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.030>
- [7] Jane, Kasemsuwan, Leas, Zobel, Robyt (1994). Anthology of Starch Granule Morphology by Scanning Electron Microscopy. <https://doi.org/10.1002/star.19940460402>
- [8] da Rosa Zavareze, Guerra Dias (2011). Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.064>
- [9] Garcia, Famá, D'Accorso, Goyanes (2015). Biodegradable Starch Nanocomposites. *Eco-friendly Polymer Nanocomposites*. Advanced Structured Materials, vol 75. Springer, New Delhi. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2470-9_2
- [10] Copeland, Salman, Tang (2009). Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.09.016>
- [11] Ribba, Garcia, Accorso, Goyanes (2017). Disadvantages of Starch-Based Materials, Feasible Alternatives in Order to Overcome These Limitation. *Starch-Based Materials in Food Packaging*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809439-6.00003-0>
- [12] Versino, Lopez, Garcia, Zaritzky (2018). Starch-based films and food coatings: An overview. <https://doi.org/10.1002/star.201600095>
- [13] Estevez-Areco, Famá, Guz, Candal, Goyanes (2019). Bioactive starch nanocomposite films with antioxidant activity and enhanced mechanical properties obtained by extrusion followed by thermo-compression. *Food Hydrocolloids*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.05.054>
- [14] Liu, Yu, Liu, Chena, Li (2009). Glass transition temperature of starch studied by a high-speed DSC. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.12.027>
- [15] Fink, K. (2009). *A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers*. Wiley.
- [16] Pushpadass, Marx, Hanna (2008). Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films. <https://doi.org/10.1002/star.200800713>
- [17] Famá, Goyanes, Gerschenson (2007). Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.04.003>

- [18] Pagella, Spigno, De Faveri (2002). Characterization of Starch Based Edible Coatings. *Food and Bioproducts Processing*. <https://doi.org/10.1205/096030802760309214>
- [19] Javed, Ullsten, Järnström, Ernstsson (2016). Study of starch and starch-PVOH blends and effects of plasticizers on mechanical and barrier properties of coated paperboard. *Nordic Pulp Paper Research Journal*. <https://doi.org/10.3183/npprj-2016-31-03-p499-510>
- [20] Ghanbarzadeh, Almasi, Entezami (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.016>
- [21] Olsson, Hedenqvist, Johansson, Järnström (2013). Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.006>
- [22] Basiak, Lenart, Debeaufort (2018). How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films. *Polymers*. <https://doi.org/10.3390/polym10040412>
- [23] Cheng Li (2022). Recent progress in understanding starch gelatinization - An important property determining food quality. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119735>
- [24] Van Soest, Hulleman (1996). Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers*. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(96\)00011-2](https://doi.org/10.1016/0144-8617(96)00011-2)
- [25] Osés, Fernández-Pan, Mendoza, Maté (2009). Stability of the mechanical properties of edible films based on whey protein isolate during storage at different relative humidity. *Food Hydrocolloids*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.12.003>
- [26] Jiménez, Fabra, Talens, Chiralt (2012). Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.06.009>
- [27] Forssell, Hulleman, Moates, Parker (1999). Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydrate Polymers*. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00128-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00128-3)
- [28] Famá, Pettarin, Goyanes, Bernal (2011). Starch/multi-walled carbon nanotubes composites with improved mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.09.027>
- [29] Müller, Laurindo, Yamashita (2011). Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. *Industrial Crops and Products*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.021>
- [30] Chen, Evans (2005). Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.06.020>
- [31] Tran, Lee, Kumar, Lee, Kim (2019). Natural zeolite and its application in concrete composite production. *Composites Part B: Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.084>
- [32] Inglezakis, Papadeas, Loizidou, Grigoropoulou (2010). Effects of Pretreatment on Physical and Ion Exchange Properties of Natural Clinoptilolite. <https://doi.org/10.1080/09593332208618308>
- [33] Suprihatin, Yani, Fitriyani (2020). Simultaneous Recovery of Ammonium and Phosphate from Leachate by Using Activated Zeolite. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/477/1/012004/pdf>
- [34] Firouz, Mohi-Alden, Omida (2021). A critical review on intelligent and active packaging in the food industry: Research and development. *Food Research International*. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110113>
- [35] Wei, Seidi, Zhang, Jin, Xiao (2021). Ethylene scavengers for the preservation of fruits and vegetables: A review. *Food Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127750>
- [36] Pathak, Caleb, Geyer, Herppich, Rauh, Mahajan (2017). Photocatalytic and Photochemical Oxidation of Ethylene: Potential for Storage of Fresh Produce—a Review. *Food and Bioprocess Technology* volume. <https://doi.org/10.1007/s11947-017-1889-0>
- [37] Ebrahimi, Khajavi, Mortazavian, Asilian-Mahabadi, Rafiee, Farhoodi, Ahmadi (2020). Preparation of novel nano-based films impregnated by potassium permanganate as ethylene scavengers: An optimization study. *Polymer Testing*. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106934>

- [38] Elaiopoulos, Perraki, Grigoropoulou (2010). Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. doi:10.1016/j.micromeso.2010.05.004
- [39] Christidis et al (2003). Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00150-9)
- [40] P. González Seligra, S. Goyanes, L. Famá. "Effect of the incorporation of rich-amylopectin starch nano/micro particles on the physicochemical properties of starch-based nanocomposites developed by flat-die extrusion". *Starch/Stärke*, 74(1-2), 2100080, DOI:10.1002/star.202100080,2022.
- [41] C.F. Bohren, D.R. Huffman (2008). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*.
- [42] Chen, Kuo, Lai (2010). Water barrier and physical properties of starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films: Impact of surfactant lamination. *Food Hydrocolloids*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.09.006>
- [43] Zhang, Cheng, Lin, Zhou, Zhu, Wu (2020). Synergistic effects of sodium adipate/triethylene glycol on the plasticization and retrogradation of corn starch. *Carbohydrate Research*. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.108112>
- [44] García, Ribba, Dufresne, Aranguren, Goyanes (2011). Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.024>
- [45] Wang, Li, Copeland, Niu, Wang (2015). Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143>