



## PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE BARRERA DE PELÍCULAS ELABORADAS CON HARINA DE ARROZ Y PLÁTANO REFORZADAS CON NANOPARTÍCULAS: ESTUDIO CON SUPERFICIE DE RESPUESTA

### MECHANICAL AND BARRIER PROPERTIES OF FILM ELABORATED WITH RICE AND BANANA FLOUR REINFORCED WITH NANOPARTICLES: STUDY WITH RESPONSE SURFACE

M.L. Rodríguez-Marín<sup>1</sup>, L.A. Bello-Pérez<sup>1\*</sup>, H. Yee-Madeira<sup>2</sup> y R.A. González-Soto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Desarrollo de Productos Bióticos, Instituto Politécnico Nacional. Km 6 carr. Yautepec-Jojutla, Calle Ceprobi No. 8, Colonia San Isidro, Apartado Postal 24, C.P. 62731, Yautepec, Morelos, México

<sup>2</sup>Departamento de Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas-IPN, Edificio 9. U.P. 'Adolfo López Mateos' Col. Lindavista C.P. 07738, México, D. F., México.

Recibido 18 de Noviembre de 2012; Aceptado 18 de Enero de 2013

#### Resumen

Se prepararon películas de harinas de arroz y plátano mediante el método de vaciado en placa, usando un diseño central compuesto rotacional para optimizar sus propiedades mecánicas y de barrera. Se evaluaron diferentes concentraciones de glicerol y de nanopartículas (montmorillonita de sodio). Mediante el análisis de superficie de respuesta se encontró que cuando se tiene una combinación de altas concentraciones de montmorillonita con bajas concentraciones de glicerol, se mejoran las propiedades, obteniéndose películas rígidas con mejores propiedades de barrera. Estas características son importantes para empaque de alimentos, ya que de esta manera pueden conservar su integridad.

*Palabras clave:* nanocompositos, propiedades mecánicas, permeabilidad al vapor de agua, superficie de respuesta.

#### Abstract

Banana and rice flour films were prepared using casting method, and rotatable central composite design was used to optimize their mechanical and barrier properties. Different concentrations of glycerol and nanoclay (Sodium montmorillonite) were evaluated using response surface analysis, determining that glycerol is the factor that has influence on the mechanical and barrier properties of the films. However, when there is a combination of high montmorillonite with low glycerol concentration, the properties were improved, resulting rigid films with better properties. These characteristics are important for food packaging due to that these films can maintain the integrity of food products.

*Keywords:* nanocomposites, mechanicals properties, water vapor permeability, response surface.

## 1 Introducción

El almidón es considerado un polímero con alto potencial para aplicaciones en plásticos biodegradables, debido a su disponibilidad en la naturaleza y bajo costo. Sin embargo, el almidón plastificado no reúne todas las propiedades necesarias

que se requieren en la industria de empaques como son resistencia mecánica y poca transmisión de gases y agua. El carácter hidrofílico del almidón es el responsable de estas desventajas, por lo que algunos investigadores han evaluado diferentes condiciones de modificación del almidón, a fin de mejorar sus propiedades (Guerra-Della Valle y *col.*, 2008; Rivas-

\*Autor para la correspondencia. E-mail: labellop@ipn.mx  
Tel. +52 735 3942020, Fax: +52 735 3941896

González y col., 2009; Núñez-Santiago y col., 2011). Además, para mejorar las propiedades de las películas de almidón, se han realizado diversos estudios en los cuales se ha evaluado la adición de otros biopolímeros como polisacáridos no amiláceos (pectinas, gomas, quitosano), proteínas y lípidos (Mali y col., 2005; Romero-Bastida y col., 2011; Días-Alves y col., 2007). La mezcla de estos biopolímeros, que produce diferentes interacciones químicas y físicas, influencia las propiedades mecánicas y de barrera de las películas elaboradas. El usar una mezcla natural de polisacáridos, proteínas y lípidos, obtenida de fuentes agrícolas, como las harinas, tiene la ventaja de contener estos componentes en su medio ambiente original, sin necesidad de aislarlos y después mezclarlos, lo cual podría proporcionar un nuevo material para la elaboración de películas comestibles o recubrimientos, así como para empaque de alimentos. Adicionalmente, la separación de los componentes implica costos de producción, que produce un incremento en los precios de las películas. Se ha reportado que el uso de las harinas permite obtener películas con buenas propiedades mecánicas y de barrera, ya que las interacciones que se dan entre las diferentes macromoléculas dan una matriz que mejora estas características en las películas (Mariniello y col., 2003; Tapia-Blácido y col., 2005; Sothornvit y col., 2007; Colla y col., 2006; Dias y col., 2010). Películas elaboradas con harina de plátano presentaron baja permeabilidad al oxígeno y fueron resistentes a la fractura, lo cual se atribuyó al tipo de almidón y al contenido de fibra (Sothornvit y col., 2007). El arroz es un cereal que está compuesto por proteínas, lípidos y polisacáridos, que a diferencia del plátano tiene un mayor contenido de proteína (7 %) (Chávez-Murillo y col., 2011), por lo cual se esperaba que las propiedades mecánicas y de barrera de las películas elaboradas con la harina de este cereal fueran diferentes a las de harina de plátano. Se elaboraron películas de almidón y de harina de arroz, encontrándose que las propiedades mecánicas fueron similares, pero las de harina presentaron permeabilidad al vapor de agua dos veces mayor que las de almidón. Tanto las películas de almidón como de harina de arroz tuvieron pobre permeabilidad al vapor de agua, por lo que no podrían utilizarse para empacar alimentos con baja humedad (Dias y col., 2010). Para mejorar la permeabilidad al vapor de agua, las películas de harina de arroz fueron adicionadas con fibras de celulosa; se encontró que se mejoraban las propiedades mecánicas, obteniéndose películas más rígidas, y se disminuyó la permeabilidad

al vapor de agua; se plantea que la elaboración de películas con harina de arroz es más económica que con almidones comerciales (Dias y col., 2011). Sin embargo, no hay estudios de películas de harina de plátano en estado verde y de arroz adicionadas con nanopartículas. Dentro de las nanopartículas se tiene a las arcillas como la montmorillonita de sodio, cuya estructura laminada permite que se difunda en la matriz polimérica y se mejoren las propiedades de las películas (Gianellis; 1996; Kampeerappun y col., 2007). Las nanoarcillas se usan para reforzar las películas de polímeros debido a su gran área interfacial, la cual cambia la movilidad molecular, el comportamiento de relajación y consecuentemente las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera del material. Las interacciones entre la superficie de la nanoarcilla con el polímero producen nanocompuestos intercalados, obteniéndose una estructura multicapa intercalando polímero/capas inorgánicas de silicato, que se repite en distancias de pocos nanómetros. Mediante la modificación de la superficie de las nanoarcillas con la adición de agentes químicos (ácidos orgánicos) se favorecen las interacciones con el polímero, permitiendo obtener una mejor dispersión de las nanoarcillas dentro de la matriz polimérica (Huang y col., 2006). La determinación de las propiedades de barrera, como la permeabilidad al vapor de agua y las propiedades mecánicas, ayudan a determinar la aplicación de la película (Alvaro-Gonzalez y col., 2012). La composición de la matriz polimérica tiene un papel importante en estas propiedades de las películas, la cual está en función de la concentración de las diferentes macromoléculas que la conforman, de la concentración y tipo de plastificante, así como de la nanopartícula utilizada para reforzar la matriz. Por lo tanto, es importante evaluar el efecto de estos factores para obtener una película que presente las propiedades mecánicas y de barrera más adecuadas para una determinada aplicación. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la concentración del plastificante (glicerol) y de la nanoarcilla (montmorillonita de sodio), en las propiedades mecánicas y la permeabilidad al vapor de agua de películas de harinas de arroz y plátano, usando un diseño central compuesto rotacional y un análisis de superficie de respuesta.

## 2 Materiales y métodos

### 2.1 Modificación de la MMT

La MMT es un nanomaterial de reforzamiento que requiere una modificación de superficie para mejorar su interacción con la matriz polimérica. La modificación química de la MMT se realizó usando 1.68g de ácido cítrico (8.75 mmol) y 0.8 mL de ácido sulfúrico (98%) los cuales se adicionaron en 230 mL de agua destilada a 80 °C posteriormente, esta solución se mezcló con una suspensión de arcillas que contenía 5g de MMT en 100 mL de agua destilada. La mezcla se agitó por 3h a 80°C, y después se enfrió a temperatura ambiente. Se filtró, y se realizaron tres lavados con agua destilada y se centrifugó a 3000 rpm por 30 min. La MMT modificada se secó a 60°C por 24h, y finalmente se molió hasta obtener un polvo fino (Huang y col., 2006).

### 2.2 Preparación de las películas nanocompuestas a base de harina

Las películas de harina (harina de plátano y harina de arroz) reforzadas con MMT, fueron preparadas mediante la técnica de vaciado en placa, como se describe a continuación. Se pesaron 2g de harina (harina de plátano o arroz según el caso), se dispersó en 60 mL de agua destilada y se mezcló con glicerol (20-50% de acuerdo al diseño experimental). La suspensión obtenida se calentó hasta 70°C manteniéndose constante durante 1h con agitación vigorosa. Por separado, una cantidad de MMT (5 ? 15% cantidad relativa en base al peso seco de la harina) se dispersó a temperatura ambiente en 40 mL de agua destilada con agitación mecánica durante 30 min y posteriormente fue sometida a sonicación durante 30 min. Después esta dispersión de MMT se adicionó a la suspensión de harina/glicerol y se mantuvo a 70°C durante 10 min, después se incrementó a 85°C por 15 min para asegurar la gelatinización completa del almidón contenido en la harina. La solución filmogénica se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se colocó en placas de petri y se dejaron secar en un horno por convección durante 24h a 35°C y finalmente se obtuvieron las películas las cuales se despegaron de las placas y se sometieron a acondicionamiento en cámaras de humedad relativa constante de 57%, hasta su caracterización.

### 2.3 Espectroscopia de rayos X

La difracción de rayos X se llevó a cabo usando el difractómetro para rayos Bruker advance D8 equipado con radiación  $\text{CuK}\alpha$  (35 kV, y  $\lambda = 0.154$  nm). Una velocidad de barrido de 1°/min en un rango del ángulo  $2\theta = 3-70^\circ$ . Del espectrograma obtenido, se calculó el espacio basal  $d_{(001)}$ , de las capas de silicato de la MMT, usando la ecuación de la ley de Bragg ( $\lambda = 2d\sin\theta$ ), en donde  $\theta$ , es el ángulo de difracción  $\lambda$  es la longitud de onda.

### 2.4 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

La permeabilidad al vapor de agua de las películas se determinó usando el método oficial de la ASTM (1987). Cada película se cortó en piezas circulares con 10 cm de diámetro y se colocaron en celdas para permeabilidad, las cuales contenían sílica gel (0% humedad relativa) en el interior para obtener un gradiente de presión, las celdas se colocaron dentro de un desecador conteniendo una solución saturada de cloruro de sodio con una humedad relativa de 78%. La humedad relativa dentro de la celda de permeabilidad siempre se mantuvo más baja que en el exterior, permitiendo así calcular la transmisión de vapor de agua a través de la película por la ganancia en peso en la celda de permeabilidad. Los pesos de las celdas se registraron cada hora durante 8h. El cambio en peso de las celdas se graficó con respecto al tiempo.

### 2.5 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se realizaron usando un texturometro TAXT2i-(Stable Micro Systems, England). Usando unas tenazas para sujetar las muestras. La distancia entre las tenazas de sujeción fue de 8 cm, con una velocidad de ensayo de 10 mm/min. La fuerza máxima de deformación (MPa) y la deformación (% elongación) a la fractura fueron determinados directamente de la curva de deformación vs esfuerzo.

### 2.6 Diseño de los experimentos

Se realizó un diseño central compuesto rotacional de segundo orden para evaluar el efecto de la concentración de glicerol y de montmorillonita (MMT) sobre las propiedades mecánicas y de barrera de las películas. El diseño constó de  $n = 13$  experimentos, con 5 repeticiones en el punto central y con una distancia axial de  $\alpha = 1.4142$ .

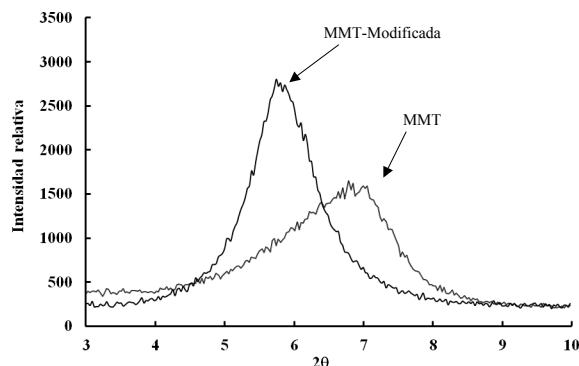


Fig. 1. Comparación del patrón de difracción de rayos x de la montmorillonita modificada y sin modificar.

Para conocer el efecto de las variables y establecer condiciones óptimas tanto en las propiedades de barrera como de las propiedades mecánicas se realizó un análisis de varianza y análisis de superficie de respuesta, respectivamente, con el programa Sigma plot versión 12.

### 3 Resultados y discusión

#### 3.1 Difracción de rayos X

Durante el proceso de modificación el ácido cítrico se introduce entre las capas de silicatos (intercalación) de la montmorillonita de sodio, aumentando el espacio

interplanar, cambiando el valor de  $2\theta$  en los picos (vea flechas en Fig. 1). La MMT sin modificar presenta un pico de difracción a un valor del ángulo  $2\theta = 6.8^\circ$ , y la MMT modificada un pico a un valor del ángulo  $2\theta = 5.7^\circ$ ; la disminución del valor del ángulo al cual aparece el pico, es atribuida a la intercalación de la molécula del ácido cítrico entre las capas de la arcilla (Tang y col., 2008). Con la ecuación de la ley de Bragg, se calculó el espaciado interplanar y se obtuvo un valor de  $12.9^\circ\text{A}$  para la MMT sin modificar y  $15.4^\circ\text{A}$  para la MMT modificada, indicando que en la modificada ocurrió un alargamiento en el espacio interplanar, lo cual se vio reflejado en valor de  $2\theta$  del pico. Este comportamiento se reportó en MMT modificada con ácido cítrico (Huang y col., 2006; Madjzadeh-Ardakani y col., 2009).

#### 3.2 Propiedades de las películas elaboradas con harina de plátano

El cuadro 1 muestra los resultados de tensión a la fractura ( $TF$ ) de las películas de harina de plátano. El modelo de regresión ajustado a los resultados experimentales de  $TF$  mostró un valor del coeficiente de correlación ( $R^2$ ) = 0.55 (Cuadro 2). La ecuación de regresión para  $TF$  a cualquier concentración de montmorillonita y de glicerol, dentro de los intervalos establecidos en el diseño está dada por:

$$TF = 11.09 - 2.19G - 0.269MMT + 0.245GMMT \quad (1)$$

Cuadro 1. Respuesta de las variables dependientes de acuerdo al diseño experimental de las películas de harina de plátano.

Experimento	Variables independientes		Variables dependientes		
	Glicerol (%)	MMT (%)	PVA (g/m.s.Pa)	TF (MPa)	Elongación (%)
1	20 (-1)	6.47(-1)	$1.15 \times 10^{-10}$	11.37	12.78
2	24.4(-1)	13.53(-1)	$6.31 \times 10^{-11}$	10.6	16.51
3	45.6(1)	6.47(1)	$1.38 \times 10^{-10}$	8.99	26.83
4	45.6(1)	13.53(1)	$1.89 \times 10^{-10}$	7.38	26.25
5	50(0)	15(0)	$2.31 \times 10^{-10}$	6.49	22.58
6	35(0)	10(0)	$1.79 \times 10^{-10}$	13.13	15.83
7	35(0)	10(0)	$2.00 \times 10^{-10}$	10.26	24.27
8	35(0)	10(0)	$1.68 \times 10^{-10}$	10.85	22.04
9	35(0)	10(0)	$1.90 \times 10^{-10}$	14.28	20
10	20 (-1.4142)	10(0)	$4.82 \times 10^{-11}$	8.47	12.52
11	50(-1.4142)	10(0)	$1.98 \times 10^{-10}$	4.6	10.43
12	35(0)	5 (-1.4142)	$7.20 \times 10^{-11}$	5.322	10.03
13	35(0)	15 (-1.4142)	$1.21 \times 10^{-10}$	6.29	13.1328

\*Valores entre paréntesis son los valores codificados de las variables independientes

Cuadro 2. Coeficientes de regresión de las variables independientes y análisis de varianza de los modelos polinomiales de las películas de harina de plátano.

Parámetros	Tensión a la fractura (MPa)	Elongación (%)	PVA (g/s.mPa)
Constante	11.09	6.218	$1.8 \times 10^{-10}$
Glicerol	-2.19	0.585	$6.13 \times 10^{-11}$
Glicerol * Glycerol	-	-	-
MMT	-0.269	-0.670	-
MMT * MMT	0.245		$-7.04 \times 10^{-11}$
Glicerol*MMT			$7.74 \times 10^{-11}$
Coefficiente de correlacion ( $R^2$ )	0.55	0.77	0.90
F	1.22	9.658	12.96
Probabilidad de F	0.41	0.07	0.020

\*Todos los valores son estadísticamente significativos a un nivel del al 1%; MMT= montmorillonita; PVA= Permeabilidad al vapor de agua.

Donde  $TF$  = tensión a la fractura;  $G$  = concentración del glicerol;  $MMT$  = concentración de la montmorillonita.

En el cuadro 2 se muestran los coeficientes del modelo de regresión, donde podemos observar que a pesar de que el coeficiente de correlación es bajo ( $R^2 = 0.55$ ), los valores de  $F(1.22) > F$  calculada (0.41), indican que hay significancia estadística y no existe falta de ajuste del modelo. (Figuroa-preciado, 2003). La Fig. 2 muestra la superficie de respuesta de los efectos de la concentración de MMT y de glicerol sobre el valor de TF. Se puede observar que la concentración de glicerol presenta un efecto lineal que es inversamente proporcional, mientras que la MMT presenta un efecto lineal directamente proporcional. Este comportamiento es consistente con lo reportado por diversos autores (Mali y col., 2004; Müller y col., 2008; Dias y col., 2010) que a bajas concentraciones de glicerol se obtienen películas rígidas. Además, se observa un incremento del valor de TF al aumentar la concentración de MMT, encontrándose el valor máximo con 15% de MMT y 20% de glicerol. Las propiedades mecánicas mejoran con el aumento en el contenido de MMT, lo cual se relaciona con la intercalación de la arcilla que contribuye a una mejor compatibilidad con la matriz polimérica (Chen y Evans, 2005; Kampeerappun y col., 2007; Aouada y col., 2011).

Los resultados del porcentaje de elongación (% E) se presentan en el cuadro 1. El modelo de regresión ajustado mostró un valor de coeficiente de correlación ( $R^2$ )= 0.77, la ecuación para el modelo de regresión esta dado por:

$$\%E = 6.218 + 0.585G - 0.670MMT \quad (2)$$

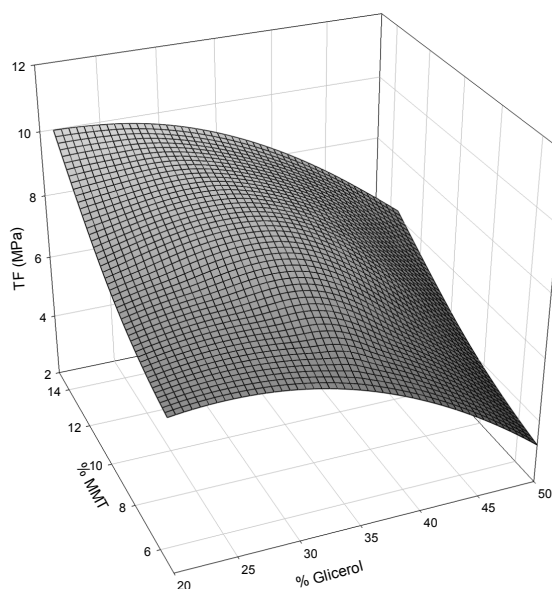


Fig. 2. Superficie de respuesta de tensión a la fractura de las películas de harina de plátano.

Donde % E = porcentaje de elongación a la fractura;  $G$  = concentración del glicerol;  $MMT$  = concentración de la montmorillonita.

Se observa que no hay interacción entre las variables y que él % E puede ser predicho mediante un ajuste lineal de las variables. La concentración de MMT tuvo un efecto inversamente proporcional sobre él % E (Fig. 3). Se ha reportado que la presencia de MMT disminuye la elongación de las película (Chivrac y col., 2008; Wilhelm y col., 2003). Mondragon y col. (2008) reportaron que él % E disminuye con respecto al incremento del contenido de MMT en nanocompositos de almidón de maíz normal; sin embargo, en nanocompositos con almidón con



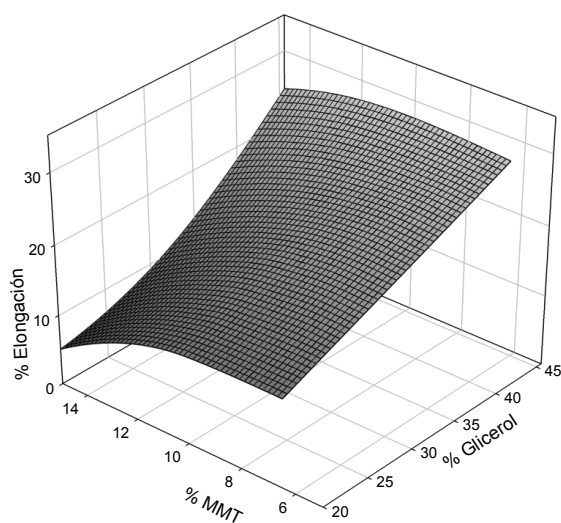


Fig. 3. Superficie de respuesta del % E de las películas de harina de plátano.

mayor contenido de amilosa (amilomaíz), la presencia de MMT no tuvo un efecto significativo. Por otro lado, el incremento en la concentración del glicerol causa un aumento en el % E de las películas, mostrando que el plastificante tiene gran influencia sobre la elongación de las películas (Chivrac y col., 2010).

Los resultados para la permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas de harina de plátano se muestran en el Cuadro 1. El modelo de regresión ajustado a los resultados experimentales de PVA (cuadro 2), muestra una correlación ( $R^2$ ) = 0.90. Se puede destacar que en todos los modelos obtenidos para las películas de harina de plátano, el valor de  $F$  es > al valor de la  $F$  calculada, lo cual indica que existe significancia estadística (Figuroa-Preciado, 2003; Gontard y col., 1992). La ecuación de regresión de superficie de respuesta a cualquier valor de glicerol y de MMT de acuerdo al diseño está dada por:

$$PVA = 1.8 \times 10^{-10} + 6.13 \times 10^{-11}G - 7.75 \times 10^{-11}GMMT - 7.04 \times 10^{-11}MMT^2 \quad (3)$$

Donde PVA = permeabilidad al vapor de agua;  $G$  = concentración del glicerol; MMT = concentración de la montmorillonita.

Se puede observar que existen interacciones entre las variables independientes. En la Fig. 4 se muestra la superficie de respuesta del efecto de la concentración de glicerol y de MMT en la PVA

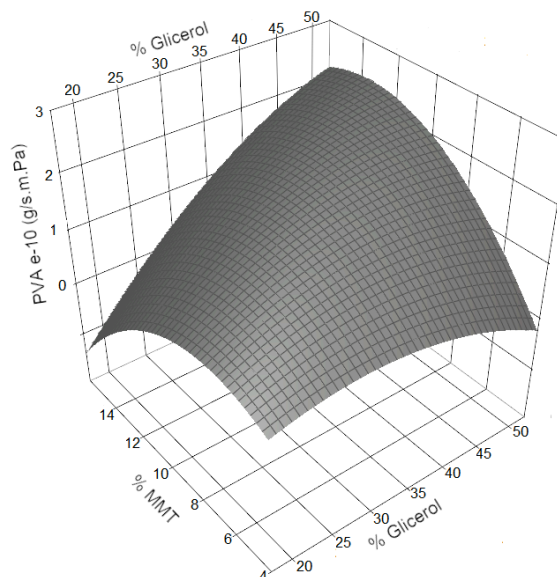


Fig. 4. Superficie de respuesta de la permeabilidad al vapor de agua de las películas de harina de plátano. PVA= permeabilidad al vapor de agua.

de las películas de harina de plátano. Se observa que a altas concentraciones de glicerol las películas son más permeables al vapor de agua, esto puede explicarse debido al carácter hidrofílico del glicerol, el cual permite que las películas puedan absorber fácilmente las moléculas del vapor de agua. La alta afinidad del glicerol por el agua promueve la difusión de las moléculas de vapor de agua, debido a que el glicerol es una molécula pequeña que fácilmente puede ser insertada entre las cadenas del almidón para formar enlaces de puente de hidrogeno entre amilosa y amilopectina (McHugh y col., 1994; Laohakunjit y col., 2004). La concentración de MMT tiene un efecto cuadrático, también existe interacción entre las variables independientes, a bajas concentraciones de glicerol y altas concentraciones de MMT se obtiene un valor mínimo de PVA. Las concentraciones bajas de MMT contribuyen a obtener una distribución homogénea de las capas de la MMT, logrando obtener estructuras exfoliadas de la MMT (Chiou y col., 2007), que hacen que las moléculas de vapor de agua sigan una ruta tortuosa a través de la matriz polimérica; esto explica los valores mínimos de permeabilidad encontrados a bajas concentraciones de glicerol combinado con altas concentraciones de MMT.

Cuadro 3. Coeficientes de regresión de las variables independientes y análisis de varianza de los modelos polinomiales de las películas de harina de arroz.

Experimento	Variables independientes		Variables dependientes		
	Glicerol (%)	MMT (%)	PVA (g/m.s.Pa)	TF (MPa)	Elongación (%)
1	32.929 (-1)	6.47(-1)	$1.50 \times 10^{-10}$	10	39.4
2	32.929(-1)	13.53(-1)	$1.42 \times 10^{-10}$	9.88	9.22
3	47.071(1)	6.47(1)	$1.69 \times 10^{-10}$	2.81	39.4
4	47(1)	13.53(1)	$1.82 \times 10^{-10}$	2.44	53.43
5	50(0)	15(0)	$1.52 \times 10^{-10}$	3.01	74
6	40(0)	10(0)	$1.54 \times 10^{-10}$	5.07	43
7	40(0)	10(0)	$1.77 \times 10^{-10}$	6.23	50
8	40(0)	10(0)	$1.79 \times 10^{-10}$	6.64	26
9	40(0)	10(0)	$1.79 \times 10^{-10}$	3.65	50
10	30 (-1.4142)	10(0)	$1.29 \times 10^{-10}$	8.47	7
11	50(-1.4142)	10(0)	$1.40 \times 10^{-10}$	2.8	34
12	40(0)	5 (-1.4142)	$1.09 \times 10^{-11}$	1.24	34
13	40(0)	15 (-1.4142)	$1.13 \times 10^{-10}$	2.4	21.5

\*\*\*Todos los valores son estadísticamente significativos a un nivel del al 1%; MMT= montmorillonita; PVA= Permeabilidad al vapor de agua.

### 3.3 Propiedades de las películas elaboradas con harina de arroz

En el Cuadro 3 se muestran los resultados obtenidos para la variable TF de las películas nanocompuestas a base de harina de arroz. El modelo de regresión ajustado a los resultados experimentales (Cuadro 4) presentó un valor de coeficiente de correlación ( $R^2$ ) = 0.85, indicando que hubo una mejor correlación en los resultados comparando con el modelo de regresión obtenido para la harina de plátano. La ecuación de regresión para TF de las películas de arroz a cualquier concentración de glicerol y montmorillonita de sodio de acuerdo al diseño está dada por:

$$TF = 21.003 - 0.388G + 0.0416MMT \quad (4)$$

Donde TF = tensión a la fractura; G = concentración del glicerol; MMT = concentración de la montmorillonita.

La Fig. 5 muestra la superficie de respuesta de TF de las películas de harina de arroz. La concentración de MMT tiene un efecto lineal directamente proporcional sobre la TF. Se observa que los valores de TF tienen un incremento con respecto al aumento de la concentración de la arcilla, indicando que la presencia de MMT mejoró la TF de las películas; este efecto coincide con lo reportado (Tang y col., 2008; Majdazadeh-Ardakani y col., 2009;

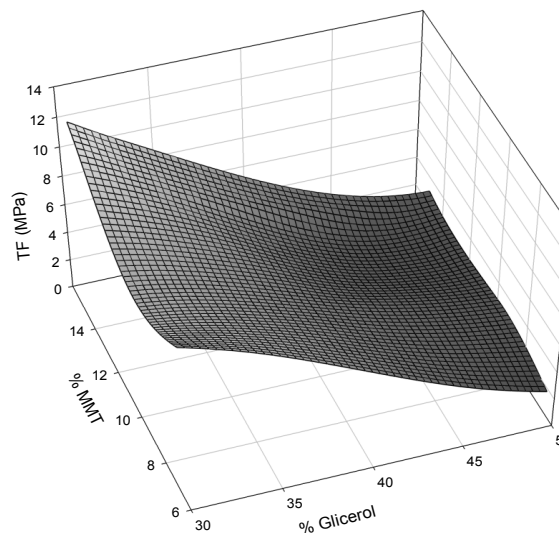


Fig. 5. Tensión a la fractura de las películas de harina de arroz.

Chivrac y col., 2010), así como en el comportamiento observado en las películas elaboradas con harina de plátano. Para la concentración de glicerol se observa que tiene un efecto lineal que es inversamente proporcional a la TF. El glicerol es una molécula similar a la glucosa que forma el almidón, esto permite que pueda interactuar fácilmente con las cadenas de almidón, y cuando se encuentra a bajas

Cuadro 4. Coeficientes de regresión de las variables independientes y análisis de varianza de los modelos polinomiales de las películas de harina de arroz.

Parámetros	Tensión a la fractura (MPa)	Elongación (%)	PVA (g/s.mPa)
Constante	21.003	-42.016	$1.79 \times 10^{-10}$
Glicerol	-0.388	1.858	$1.32 \times 10^{-11}$
Glicerol * Glycerol	-	-	-
MMT	0.0416	-0.389	$2.65 \times 10^{-10}$
MMT * MMT	-	-	-
Glicerol*MMT	-	-	-
Coefficiente de correlacion ( $R^2$ )	0.85	0.66	0.60
F	22.3	5.75	1.34
Probabilidad de F	0.01	0.040	0.37

\*\*Todos los valores son estadísticamente significativos a un nivel del al 1%; MMT= montmorillonita; PVA= Permeabilidad al vapor de agua.

concentraciones permite la formación de películas resistentes a la fractura; sin embargo con exceso de glicerol puede incrementar el carácter higroscópico de las películas y facilitar la movilidad de las cadenas poliméricas incrementando la flexibilidad y disminuyendo la rigidez (Chivrac y col., 2010; Mali y col., 2002). Este efecto del glicerol en la TF de las películas de harina de arroz ha sido reportado en trabajos previos (Gontard y col., 1992; Mali y col., 2002, Mali y col., 2004, Majdzadeh-Ardakani y col., 2009; Chivrac y col., 2010) y de igual manera coincide con lo encontrado en las películas de harina de plátano.

Los valores de % E de las películas a base de harina de arroz se muestran en el Cuadro 3. El modelo de regresión ajustado para estas películas mostró un valor de coeficiente de correlación ( $R^2$ ) = 0.66. El modelo de regresión para % E esta dado por la siguiente ecuación:

$$\%E = -42.016 + 1.858G - 0.389MMT \quad (5)$$

Donde % E = porcentaje de elongación a la fractura; G = concentración del glicerol; MMT = concentración de la montmorillonita.

La superficie de respuesta se muestra en la Fig. 6. Se puede observar que la concentración de MMT tiene un efecto inversamente proporcional, este comportamiento se encontró también para las películas a base de harina de plátano, y es consistente con lo reportado donde se indica que la adición de la MMT produce películas más rígidas y menos elásticas (Mondragon y col., 2008). Por su parte, la concentración de glicerol tiene un efecto directamente proporcional al % E, ya que a concentraciones altas

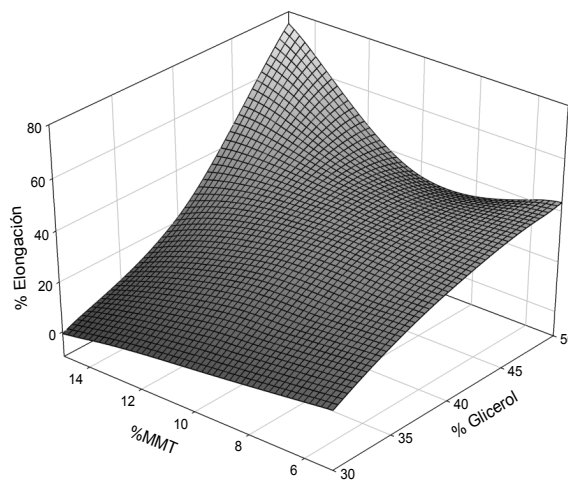


Fig. 6. Superficie de respuesta del % E de las películas de harina de arroz.

de glicerol se incrementa el porcentaje de elongación de las películas; a una concentración alta de glicerol existe una mejor movilidad de las cadenas poliméricas, causando un incremento del espacio entre ellas dentro de la matriz de las películas, y consecuentemente esto incrementa la elongación (Galdeano y col., 2009). Esto indica que el glicerol tiene un efecto más significativo que la concentración de MMT sobre el porcentaje de elongación que la concentración de MMT (Chivrac y col., 2010).

En el Cuadro 3 se presentan los resultados obtenidos para la PVA de las películas de harina de arroz. El modelo de regresión de superficie de respuesta ajustado a los resultados experimentales presentó un valor de coeficiente de correlación de



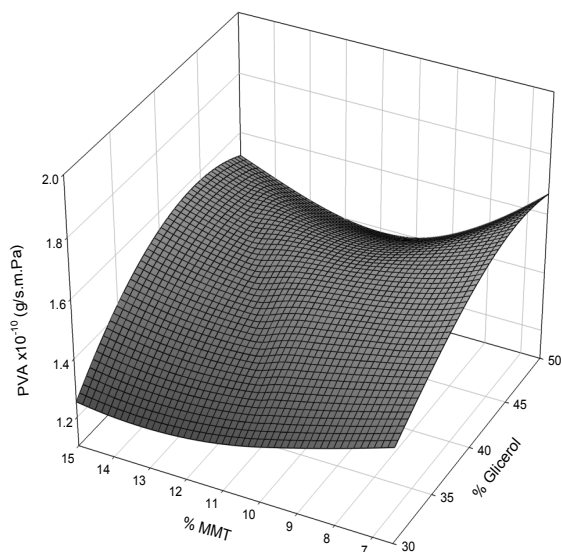


Fig. 7. Superficie de respuesta de permeabilidad al vapor de agua de las películas de harina de arroz. PVA= permeabilidad al vapor de agua.

( $R^2$ ) = 0.60 (Cuadro 4). Los valores de  $F(1.34) > F$  calculada (0.37) indican que hay significancia estadística y no existe falta de ajuste del modelo; todos los modelos obtenidos para las películas de harina de arroz presentaron el valor de  $F >$  al valor de la  $F$  calculada, lo cual indica que existe significancia estadística (Figueroa-Preciado, 2005; Gontard y col., 1992). La ecuación de regresión para la PVA de estas películas a cualquier concentración de glicerol y de montmorillonita es la siguiente:

$$PVA = 1.79 \times 10^{-10} + 1.32 \times 10^{-10} G - 2.65 \times 10^{-10} MMT \quad (6)$$

Donde: PVA = permeabilidad al vapor de agua; G = concentración del glicerol; MMT = concentración de la montmorillonita.

La Fig. 7 muestra la superficie de respuesta, en donde se observa que la concentración de MMT tiene un efecto directamente proporcional a la PVA que no es significativo. Sin embargo, la concentración de glicerol tiene mayor efecto sobre la PVA, el cual es directamente proporcional. Un comportamiento similar fue reportado por Chiou y col. (2007) en donde encontraron que a pesar de haber obtenido estructuras exfoliadas de los nanocompositos, el glicerol tiene un efecto importante en la absorción de agua. Además, cuando existen otros componentes no amiláceos en la matriz polimérica no se observa una tendencia clara del efecto de la MMT en la disminución de la PVA

(Kaamperapanum y col., 2007). Por lo que, a bajas concentraciones (5%) y a altas (15%) de MMT su encontró un efecto similar en la PVA. Por otro lado a concentraciones mayores al 15% la MMT tiene un efecto adverso, ya que tiende a aglomerarse y a formas estructuras tactoides, que son inmiscibles con la matriz polimérica, afectando negativamente las propiedades de las películas (Chen y Evan, 2005; Benderly y col., 2008). Además, el incremento en la concentración de glicerol aumenta la permeabilidad de las películas debido a que la presencia los grupos hidroxilos en cada uno de los carbonos de la molécula del glicerol incrementa su carácter hidrofílico, favoreciendo la adsorción de moléculas de vapor de agua (Gontard y col., 1992; Galdeano y col., 2009; Mali y col., 2004; Dole y col., 2004).

### 3.4 Validación de los modelos

Para la validación de los modelos se realizaron experimentos con las condiciones en las cuales se obtuvieron los valores máximos de tensión a la fractura y el mínimo valor de permeabilidad. Dichos valores fueron seleccionados del análisis de superficie de respuesta en los puntos en donde se encontró un efecto significativo para las propiedades mecánicas, los cuales se muestran en el Cuadro 5. Las condiciones óptimas encontradas fueron las siguientes: 20% de glicerol con 15% de MMT para las películas de harina de plátano, y 30 de glicerol con 15% de MMT para las películas de harina de arroz. Sin embargo, en el caso de % E este resultado no representa el valor máximo, debido a que existe una relación inversamente proporcional entre TF y % E dentro de los ensayos de tensión para determinar las propiedades mecánicas de las películas. Por lo que, al disminuir un parámetro el otro tiende a aumentar, como fue reportado (Gontard y col., 1992; Galdeano y col., 2009; Aouada y col., 2011;). A pesar de las diferencias en la composición de las harinas, las películas presentaron un comportamiento similar en sus propiedades mecánicas y de barrera, en donde el análisis estadístico demostró que el glicerol tiene mayor influencia sobre estas propiedades que la MMT. Sin embargo, la harina de plátano permite obtener películas más rígidas, con poca elasticidad y más permeables que la harina de arroz (Cuadro 5). Este comportamiento está influenciado por la fibra presente en la harina de plátano, la cual interactúa con las moléculas de glucosa en el almidón formando enlaces cruzados que refuerzan la matriz polimérica (Sothornvit y col., 2007; Pelissari y col., 2012).

Cuadro 5. Valores de las variables respuesta en la validación de los modelos.

Película	Variables independientes		Variables dependientes		
	G (%)	MMT (%)	Tensión a la fractura (MPa)	Elongación (%)	PVA (g/s.mPa)
Harina de plátano	20	15	36.4 (35.6)	3.5 (7.8)	$1.5 \times 10^{-10}$ ( $8.8 \times 10^{-9}$ )
Harina de arroz	30	15	9.66 (9.98)	8.3 (7.8)	$1.64 \times 10^{-11}$ ( $9.7 \times 10^{-10}$ )

G = concentración de glicerol; MMT= concentración de MMT

+Promedio de tres repeticiones

\*Los valores entre paréntesis son los valores predichos para las variables dependientes

Los valores de TF encontrados para las películas de harina de plátano son más altos que los reportados para películas de almidón de plátano (Romero-Bastida y col., 2011). Por otro lado, el alto contenido de proteína afecta también las propiedades de las películas, debido a que estas pueden interactuar con los lípidos y el plastificante, contribuyendo a obtener películas menos rígidas y más flexibles, como en las películas de harina de arroz (Pelissari y col., 2012). Así mismo, las diferencias encontradas en la permeabilidad de las películas de harina de arroz comparada con las de harina de plátano, pueden ser atribuidas también a las interacciones entre los componentes de las harinas, en el caso de la harina de plátano existen más grupos hidroxilos expuestos para absorber moléculas de vapor de agua, mientras que en la harina de arroz el contenido de proteína tiene un efecto importante en la PVA ya que los grupos SH le confieren hidrofobicidad, lo cual causa disminución de la PVA (Tapia-Blácido y col., 2005).

## Conclusiones

La concentración del glicerol tiene un efecto importante sobre las propiedades mecánicas y de barrera de las películas independientemente de la fuente de harina y de la presencia de la montmorillonita de sodio. Dentro del intervalo de las formulaciones evaluadas, 15% de montmorillonita y 20% de glicerol para la harina de plátano, y 30% de glicerol en el caso de la harina de arroz, podrían ser las condiciones recomendadas para obtener películas rígidas con buenas propiedades de barrera. Los diferentes componentes de las harinas tienen un efecto importante en las propiedades de las películas obtenidas, sugiriendo que la fuente botánica de las harinas es un factor importante para la elaboración de películas biodegradables.

## Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de la SIP-IPN, COFFA-IPNy EDI-IPN, así como también el autor (MLRM) agradece el apoyo a CONACYT por la beca de doctorado otorgada.

## Nomenclatura

° A	Angstrom
ASTM	por sus siglas en ingles ?American Society for Testing and Materials
°C	grado Celsius
d	espacio basal o interplanar de las galería de la montmorillonita de sodio
h	hora
mL	mili Litro
mmol	milimol
MPa	Mega Pascales
n	tamaño de la muestra en el diseño experimental
kV	kilo volts
<i>Símbolos griegos</i>	
$\theta$	ángulo de difracción de rayos x
$\lambda$	longitud de onda

## Referencias

- Alvaro-Gonzalez, J.S., Chanona-Perez, J.J., Welti-Chanes, J.S., Calderón-Dominguez, G., Arzate-Vázquez, L., Pacheco-Alcalá, S.U., Garibay-Febles, V., Gutiérrez-López, G.F. (2012). Optical, microstructural, functional and nanomechanical properties of aloe vera gel/gellan gum edible films. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 11, 193-210.
- Aouada, F.A., Mattoso, L.H.C., Longo, E. (2011). New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch-montmorillonitenanocomposites. *Industrial*

- Crops and Products* 34, 1502-1508.
- ASTM (1987). Standard methods for water vapor transmission of materials (E96-80). Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- Benderly, D., Osorio, F., IJdo, L.W. (2008). PVC nanocomposites-nanoclay chemistry and performance. *Journal of vinyl and additive technology* 14, 155-162.
- Chen, B., Evans, J.R.G. (2005). Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers* 61, 455-463.
- Chiou, B-S., Wood, D., Yee, E., Imam, H. S., Glenn, M.G., Orts, W.J. (2007). Extruded starch-nanoclay nanocomposites: Effects of glycerol and nanoclay concentration. *Polymer Engineering and Science* 47, 1898-1904.
- Chivrac, F., Pollet, E., Dole, P., Avérous, L. (2010). Starch-based nano-bio-composites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process. *Carbohydrate Polymers* 79, 941-947.
- Colla, E., Sobral, P.J.D.A., Menegalli, F.C. (2006). Amaranthus cruentus flour edible films: influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties. *Journal of agricultural and Food Chemistry* 54, 6645-6653.
- Dias, A.B., Müller, C.M.O., Larotonda, D.S.F., Laurindo, J.B. (2010). Biodegradable films based on rice and rice flour. *Journal of Cereal Science* 51, 213-219.
- Dias, A.B., Müller, C.M.O., Larotonda, F.D.S., Laurindo, J.B. (2010). Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. *LTW Food Science and Technology* 44, 535-542.
- Dias-Alves, V., Mali, S., Beléia, A., Grossmann, M.V.E. (2007). Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering* 78, 941-946.
- Figueroa-Preciado, G. (2003). Optimización de una superficie de respuesta utilizando JMP IN. Memoria, semana XVII/XIII de investigación y docencia en matemáticas, Universidad de Sonora, Hermosillo.
- Gontard, N., Guilbert, S., Cuq, J-L. (1992). Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science* 57, 190-199.
- Guerra-Della Valle, D., Bello-Pérez, L.A., González-Soto, R.A., Solorza-Feria, J. y Arámbula-Villa, G. (2008). Effect of reaction time on the acetylation of plantain starch. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 7, 283-291.
- Gianellis, P. (1996). Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced Materials* 8, 29-35
- Huang, M., Yu, J., Ma, X. (2006). High mechanical performance MMT-urea and formamide-plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites. *Carbohydrate Polymers* 63, 693-399.
- Kamperapappun, P., Aht-ong, D., Pentrakoon, D., Srikulkit, K. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers* 67, 155-163.
- Majdzadeh-Ardakani, K., Navarchian, A.H., Sadeghi, F. (2009). Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers* 79, 547-554.
- Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N. and Zaritzky, N. E. 2004. Barrier, mechanical and optical of plasticized yam starch films. *Carbohydrates Polymers* 56, 129-135.
- Mali, S., Grossmann, M.V.E., Garcia, M.A., Martino, M.N., Zaritzky, N. (2002). Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers* 50, 379-386.
- Mali, S., Grossmann, Sakanaka, F. Ysamashita, Grossmann, M.V.E. 2005. Water sorption and mechanical properties cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers* 60, 283-289.
- Mariniello, L., Di Pierro, P., Esposito, C., Sorrentino, A., Masi, P., Porta, R. (2003). Preparation and mechanical properties of edibles soy flour films obtained in the absence of transglutaminase. *Journal of Biotechnology* 102, 191-198.

- Núñez-Santiago, M.C., García-Suarez, F. J., Gutierrez-Meraz, F., Sanchez-Rivera, M. M., Bello-Pérez, L. A., (2011). Some intrinsic and extrinsic factors of acetylated starches: morphological, physicochemical and structural. *Revista Mexicana de Ingeniería Química 10*, 501-512.
- Mondragon, M., Mancilla, J. E., Rodríguez-González, J. (2008). Nanocomposites from plasticized high-amilopectin, normal and high-amilose maize starches. *Polymer Engineering and Science 48*, 1262-1267.
- Pelissari, F. M., Sobral, P. J., A., Menegalli, F. C. (2012). Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas. *Food Hydrocolloids 30*, 681-690.
- Rivas-González, M., Zamudio-Flores, P.B. y Bello-Pérez, L.A. (2009). Efecto del grado de acetilación en las características morfológicas y fisicoquímicas del almidón de plátano. *Revista Mexicana de Ingeniería Química 8*, 291-298.
- Romero-Bastida, C. A., Zamudio-Flores, P.B., Bello-Pérez, L. A., (2011). Antimicrobianos en películas de almidón oxidado de plátano: efecto sobre la actividad antibacteriana, microestructura, propiedades mecánicas y de barrera. *Revista Mexicana de Ingeniería Química 10*, 445-453.
- Sothornvit, R., Pitak, N. (2007). Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. *Food Research International 40*, 365-370.
- Tang, S., Zou, P., Xiong, H., Tang, H., (2008). Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate polymers 72*, 521-526.
- Tapía-Blacido, D., Sobral, P.J., Menegalli, F.C. (2005). Development and characterization of biofilms based on amaranth flour (*amaranthuscaudatus*). *Journal of Food Engineering 67*, 215-223.
- Wilhelma, H.M., Sierakowskia, M.R., Souza, G.P., Wypych, F. (2003). Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers 52*, 101-110.